

明 細 書

ポリアルキレンテレフタレートの製造方法、ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法及びポリアルキレンテレフタレート成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアルキレンテレフタレートの製造方法、ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法及びポリアルキレンテレフタレート成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート(以下「PET」と略す)や、ポリブチレンテレフタレート(以下「PBT」と略す)に代表されるポリアルキレンテレフタレート(以下「PArT」と略す)は、優れた耐熱性、耐候性、機械的物性、透明性などの特徴を有する。PArTは、それらの特徴を活かして、繊維や磁気テープにとどまらず、飲料容器製造用のプリフォームや様々な用途の射出成形品、包装フィルム、シート等の押出成形品等に広く用いられている。特にプリフォームをブロー成形して製造される中空体は、軽量、耐衝撃性、透明性などの点で優れた特徴を持つ。従って、そのような中空体は、炭酸飲料やジュース、お茶、ミネラルウォーターなどの各種飲料水の容器や、醤油、ソース、サラダオイルなどの液体調味料や液状食品、化粧品、液体洗剤などの容器として急速に増加しており、今後も更に市場が拡大すると予想される。このような容器には、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、内容物の味に影響を与えないことが要求されている。このため、用いるPArTとしては重合度が高く、着色しておらず、アセトアルデヒド等の不純物含有量が少ない高品質のものが要求される。また、工業的に安定して、生産性良く低コストで製造できることも強く望まれている。

[0003] このような用途に用いられるPArTの製造方法としては、テレフタル酸(以下「PTA」と略す)またはテレフタル酸ジメチル(以下「DMT」と略す)のようなPTAの低級アルコールジエステルと、エチレングリコール(以下「EG」と略す)などのアルキレングリコールから、無触媒あるいは金属カルボン酸塩等の触媒存在下でエステル交換反応または直接エステル化反応により、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート(以下「BHET」と略す)等の中間体または低重合度物を予め製造する。次に上記中間体または

低重合度物を重縮合反応触媒の存在下に熔融状態で減圧加熱して、副生するアルキレングリコールを系外に抜き出しながら所望の重合度になるまで熔融重合を行うことで製造する。

- [0004] あるいは、上記熔融重合で中重合度のポリマーペレットを製造した後、さらに固体状態で減圧下、あるいは不活性ガス気流中で加熱して、副生するアルキレングリコールを系外に抜き出し高重合度化する固相重合を行うことで、PArTを製造する(例えば特許文献1参照)。
- [0005] しかしながら、固相重合では成形体を得るためには、熔融重合後に冷却固化した中重合度ポリマーペレットを、再び高温加熱して乾燥および結晶化した後、長時間固相重合して高重合度ペレットとする。そして、該ペレットを再び冷却し運搬・保管した後、再度加熱乾燥して熔融成形機に供給して最終成形体或いは容器製造用のプリフォームを成形するという複雑な工程が必要となる。
- [0006] 従来、このような複雑な工程にもかかわらず固相重合が行われているのは、重合温度が低いために熱分解反応が起こりにくく、着色や分解生成物が発生しにくいためである。さらには、重合時にポリマーから揮発性不純物が揮発除去されるため、高品質のポリマーを製造できるためである。しかしながら、該技術は特殊且つ、複雑な設備・方法が必要な上に、長時間を要し、しかも、加熱-冷却を何度も繰り返すため使用するエネルギーも大きい問題を有している。また、固相重合では熔融し難い粉末状ポリマーが多量に発生し、異物となって成形を阻害したり、成形体の表面性、耐久性、透明性等の品位を落としたりする問題がある。また、高結晶化度のペレットを熔融加工する際、高温、高せん断など厳しい条件を要する為に、折角高品質のポリマーが製造出来ても、成形品の品質が大幅に劣化してしまう問題もある。
- [0007] これまでに固相重合を行わないで、熔融重合のみで高重合度のPArTを得ようとする試みもなされてきた。PArTの重縮合反応は平衡定数が非常に小さいため、副生するアルキレングリコールを系外に除去することで初めて重合度が増加する。しかし、高重合度化すると高粘性になるためアルキレングリコールを除去することがより困難になる。このために、重合度の高くなる最終重縮合反応槽に反応液の表面積を大きく、且つ、十分に表面更新できるようにした横型の攪拌型装置を用いた技術がある(例

えば特許文献2、3参照)。このような技術を用いることで、高重合度のPArTを得ることは可能となるが、横型の攪拌槽型装置も含め、重合装置本体に回転駆動部分がある装置を用いる技術には以下のような欠点がある。

- [0008] 先ず重合が高真空下で実施される場合、回転駆動部分を完全にシールすることができないため微量の空気の漏れ込みを防止できず、ポリマーの着色が避けられない。空気の漏れ込みを防ぐ為にシール液を使用する場合は、シール液の混入が避けられず、やはりポリマー品質の低下は避けられない。また、運転当初はシール性が高い場合でも、長時間運転を続ける間にシール性が低下するなど、メンテナンス上の問題も深刻である。
- [0009] さらに飲料容器で重要視されるアセトアルデヒド等の不純物含有量を低減することも困難である。この理由は、漏れ込む空気のためにアセトアルデヒド等が副生し易く、また横型の攪拌槽型ですら、工業規模の装置では液深が深いためにアセトアルデヒド等の不純物がポリマー中に残存してしまうためと考えられる。
- [0010] アセトアルデヒドに関しては、近年、熔融重合PETから熔融脱気処理等によって、これを強制的に減少させた後、熔融状態のまま、直接プリフォームを成形する技術が提案されている。
- [0011] 例えば熔融重合した熱可塑性ポリエステルを、固有粘度を実質上増大させることなく、脱気処理してアセトアルデヒド濃度を減少させた後、プリフォームを成形する技術がある(特許文献4参照)。しかしながら該技術では、脱気にベント付き押出機を用いるため高重合度ポリエステルでは粘性が高すぎて十分アセトアルデヒドを低減できない。また、せん断発熱やヒーターの加熱によって局所的に高温となったり、上記のように軸シール部から漏れ込む空気によって着色が強くなったり、分解生成物が多量に発生する。着色を防止するためにリン含有化合物を添加する技術も同時に提案されているが、品質を十分高めることはできない。
- [0012] また極限粘度が0.5〜0.75dl/gのポリエステル熔融体に不活性ガスを注入した後、重合反応器中、260〜285℃にて減圧下、熔融重合を行って得た、極限粘度が0.75〜0.95dl/gの低アセトアルデヒド含有量のポリエステル熔融体を射出成形する技術もある(特許文献5参照)。しかしながら、本発明者らの検討によると、該技術

は重合反応器として横型の二軸攪拌型反応器を用いているため、高重合度化に長時間を要するうえに、軸シール部から空気が漏れこむため著しく着色する。また、工業的規模の大きさの反応器では、液深が深くなるために、一層高重合度化が困難なうえ、アセトアルデヒドを低減することも不可能になる。工業的規模で、横型反応器にて脱気させるために十分な量の不活性ガスをポリエステル溶融体に均一に注入することも至難の業である。

[0013] また反応器で重合したポリエステルを、中間固化させることなくミキサーに流し、該ミキサー中で窒素や一酸化炭素などのアセトアルデヒド除去剤を注入した後、フラッシュタンクにてアセトアルデヒドを除去し、その後、成形機に移送して成形体を得る技術もある(特許文献6参照)。該技術では、除去剤を混合したポリエステルを、ダイを通して多数のストランド、フィラメント、リボン状にして減圧雰囲気のフラッシュタンク内に押し出し、該押し出し物をフラッシュタンク床面に落下させた後、激しく発泡させてアセトアルデヒドを除去させる。該技術には重合反応器の形状は詳しく記載されていない。しかしながら、該技術において、仮に一般的に用いられている横型の二軸攪拌型反応器を用いたとすると、高い重合度を得るためには長時間重合する必要がある上に軸シール部から空気が漏れこむため、著しく着色する。さらに該技術では反応器の他に、ミキサーやフラッシュタンクといった特殊な付帯設備が必要なため、工程が複雑になる。その上、ミキサーやフラッシュタンク内にはポリマーが長時間滞留する場所があるため、局所的に熱分解が進行して、激しく着色した劣化ポリマーが製品中に混入してしまう。

[0014] また樹脂を溶融したまま重合機から成型機に移送し、成型する技術もある(特許文献7参照)。しかし、本方法では横型攪拌重合機を用いており、高い重合度を得るためには長時間重合する必要がある上に軸シール部から空気が漏れこむため、著しく着色する。アセトアルデヒド等の脱蔵装置も必須であるが、脱蔵装置で更に長時間溶融滞留し色が悪化するうえ、生産コストも上昇する。

[0015] アセトアルデヒドの脱蔵装置に加え、アセトアルデヒドの捕捉剤を添加する技術もある(特許文献8参照)。しかしアセトアルデヒド捕捉剤を大量に使用することで、捕捉剤自体に由来する臭気の発生と着色の問題がある。

[0016] 上記のように、従来の熔融重合技術では、アセトアルデヒド等の揮発性不純物を低減出来ても、高重合度且つ色相も良好であるPArT成形体を得ることはできなかった。

。上記のような重合装置本体に回転駆動部分がある装置を用いる技術以外に、熔融重合で高重合度のPETを製造する方法として、重合反応器の上部からプレポリマーを重力落下させながら重合する方法も、古くから提案されている。

[0017] 例えば、ポリエステルを真空中へ糸状にして落下させ、所望の分子量のポリエステルを製造する技術がある(特許文献9参照)。該技術では、落下させた糸状物を再び循環させるとポリエステルの品質を低下させるため、ワンパスで重合を完了させている。このような方法では重合時間を十分長くすることが非常に困難であるために、高重合度のポリマーを得ることは非常に困難である。また、重合器中の糸条が切断し易く、得られるポリマーの品質変動が激しくなること;糸条から飛散する低分子量の縮合物が口金面を汚染し、糸条が口金から真下に射出することが困難となり、その結果、接触して切れたり集束して太い繊維状になって落下して反応を妨害してしまうこと;という問題が生じる。

[0018] このような不都合を解決するために、PETの初期縮合物であるBHET及び/又はその低重合体である初期縮合物の連続重縮合法として、不活性ガスを流通させた雰囲気中にて該原料を口金から垂直に垂らした線状物に沿わせて重力落下させながら340℃の反応容器温度にて重合する方法も提案されている(特許文献10参照)。しかしながら、本発明者らの検討によると不活性ガス流通雰囲気では副生するEGを反応物から十分な速度で除去することができず、飲料容器に求められるような高重合度のポリマーを得ることはできない。更に340℃といった高温では熱分解が顕著であり、黄色く着色したポリマーしか得られない。

[0019] この他に、ポリエステルとポリアミドの製法として、反応容器内に垂直に配置した線状支持体に沿ってポリマーを重力落下させながら重合させる方法もある(特許文献11参照)。また、ポリエステルの製法として、平均重合度8-12(極限粘度で0.1dl/g以下に相当する)のPETオリゴマーを285℃にて供給し、反応容器内に垂直に配置した円筒状の金網に沿わせて重力落下させ、該反応器内を減圧にしながら重合を

行う技術がある(特許文献12参照)。更に、熔融粘度が $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ (極限粘度で 0.1dl/g 以下に相当する)のPETプレポリマーに不活性ガスを吸収させ、該プレポリマーを減圧下でガイドに沿わせて重力落下させながら重合させる方法及び装置の提案もある(特許文献13参照)。

[0020] しかしながら、本発明者らの検討によると、上記の方法をそのまま用いても工業的に実現可能な大きさの設備にて目的の重合度のポリマーを得ることはできない。更に、多孔板等より吐出したポリマーが激しく発泡して、口金面や支持体の設置してある容器壁面を汚染してしまう。この汚染物は、長期間運転しているうちに分解変性・着色してしまい、このような劣化物がポリマーに混入するため製品の品質が悪くなる。

[0021] その他にビスービドロキシエチルテレフタレートまたはそのオリゴマーを濡壁塔に供給し減圧下連続重合する際、反応物の温度を流下に伴い連続的に低下させ、且つ塔の下部から真空吸引する重合方法の提案もある(特許文献14参照)。しかしながら、本発明者らの検討によると上記の方法をそのまま用いると高重合度のポリマーは得られず、一方重合速度を向上させるためにプレポリマー供給量を下げた場合には、プレポリマーの片流れが発生し、良好な品質のポリマーは得られなかった。

[0022] このように従来の重力落下式熔融重合技術(特許文献9～14)では、固相重合技術を代替することが可能な、高品質の高重合度PArTを工業的に安定して、生産性良く製造する方法を提供することはできなかった。また、これらの重力落下式熔融重合技術は、アセトアルデヒド等の低分子量の揮発性物質含有量が少ない成形体を得る技術についても、全く触れられていない。

特許文献1:特開昭58-45228号公報

特許文献2:特開昭48-102894号公報

特許文献3:特開平9-77857号公報

特許文献4:特開2000-117819号公報

特許文献5:日本特許第3345250号明細書

特許文献6:特表2001-516389号公報

特許文献7:特表2000-506199号公報

特許文献8:特表2002-514239号公報

特許文献9: 米国特許第3110547号明細書

特許文献10: 特公平4-58806号公報

特許文献11: 特開昭53-17569号公報

特許文献12: 特公昭48-8355号公報

特許文献13: 国際公開第99/65970号パンフレット

特許文献14: 日本特許第1369651号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0023] 本発明は、高品質、高重合度のPArTを工業的に安定して、生産性良く低コストで製造する方法; 高品質、高重合度のPArTの成形体を工業的に安定して、生産性良く低コストで製造する方法; 及び高品質、高重合度且つ、飲料等の容器を製造するのに適した、揮発成分含有量の少ないPET樹脂、PET樹脂製プリフォーム及びPET樹脂製中空体の提供; を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0024] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、特定の条件にて適切なプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら重合することで固相重合に代替可能な高品質、高重合度のPArTを低コストで製造でき、さらに該PArTを熔融状態のまま成形機に移送し成形することにより、一段と低コストで高品質な成形体を製造出来ることを見出した。さらに、飲料等の容器を製造するのに適した、揮発成分含有量の少ないPET樹脂、PET樹脂製プリフォーム及びPET樹脂製中空体が製造可能なことを見出し、本発明をなすに至った。
- [0025] すなわち、本発明は以下のとおりのものである。
- (1) 70モル%以上がエチレンテレフタレートまたは1, 4-ブチレンテレフタレート繰返単位から構成される極限粘度 $[\eta]$ が0. 2〜2dl/gのポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを、熔融状態にて原料供給口から重合器に供給し、多孔板の孔から吐出させた後、該プレポリマーの(結晶融点-10℃)以上、(結晶融点+30℃)以下の温度にて、下記式(1)の条件で、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させることを含む、ポリアルキレンテレフタレートの製造方法;

$$S_1/S_2 > 1 \quad (1)$$

S_1 : 落下するポリアルキレンテレフタレート of 表面積

S_2 : 支持体とポリアルキレンテレフタレートが接触している面積。

(2) 重合に用いるポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が、0.4～2.0 dl/g であり、且つ、該プレポリマーのカルボキシル末端基濃度が150 meq/kg 以下である、(1)に記載のポリアルキレンテレフタレートの製造方法。

(3) 不活性ガスを、下記の工程(A)、(B)のいずれか、または両方の工程で重合器内に導入しつつ、ポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させることを含む、(1)または(2)に記載のポリアルキレンテレフタレートの製造方法；

(A) 減圧下にある重合器内に不活性ガスを直接導入する工程；

(B) あらかじめ不活性ガスを吸収及び／又は含有させたポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを、減圧下に吐出させることにより不活性ガスを放出させて重合器内に導入する工程。

(4) 70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法であって、ポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを熔融状態にて重合器に供給し、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させた後に、熔融状態で成形機に移送して熔融成形することを含む、ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

(5) ポリアルキレンテレフタレート成形体が中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる1種以上である、(4)に記載のポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

(6) (4)の方法で製造されたポリアルキレンテレフタレート成形体。

(7) ポリアルキレンテレフタレート成形体が中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる1種以上である、(6)に記載のポリアルキレンテレフタレート成形体。

(8) 下記(C)～(F)の特性を有する、70モル%以上がエチレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリエチレンテレフタレート；

- (C) 極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～2.0 dl/g の範囲であり；
- (D) M_w/M_n で表される分子量分布が1.8～2.2の範囲であり；
- (E) 該ポリエチレンテレフタレート HFIP に13重量%の濃度で溶解し調製した溶液について透過法で評価したL値及びb値が、それぞれ99～100及び-0.5～0.5の範囲であり；
- (F) アセトアルデヒドの含有率が10ppm以下である。
- (9) 該ポリエチレンテレフタレートに含有されるオリゴマー量が0.5～5.0重量%の範囲である、(8)に記載のポリエチレンテレフタレート。
- (10) 中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる形態である、(8)または(9)に記載のポリエチレンテレフタレートから製造された、ポリエチレンテレフタレート成形体。
- (11) 上記ポリエチレンテレフタレート成形体がペレットであって、該ペレットを280℃の射出成形温度で射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒドの含有率が15ppm以下である、(10)に記載のポリエチレンテレフタレート成形体。

発明の効果

- [0026] 本発明の溶融重合方法及び成形方法を用いると、固相重合に代替可能な、着色が少なく高重合度のPArTを工業的に安定して低コストで製造出来る。さらに該PArTを溶融状態のまま成形機に移送し成形することにより、一段と低コストで高品質な成形体を製造出来る。さらに飲料等の容器を製造するのに適した、揮発成分含有量が少なく内容物の味に影響を与えないPET樹脂、PET樹脂製プリフォーム及びPET樹脂製中空体を工業的に安定して生産性良く製造することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 本発明について、以下具体的に説明する。

本発明のPArTとは、70モル%以上がエチレンテレフタレートまたは1,4-ブチレンテレフタレート繰返単位から構成されるPArTである。該PArTには30モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有するものも含む。共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェ

ニレンジカルボン酸、パラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸、オルトフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等のエステル形成性モノマーやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらの共重合体などが挙げられる。また、本発明のPArTには、PArT以外に環状や線状のオリゴマーや、DMT、TPA、EGなどのモノマーや、各種添加剤を含有している場合も含む。

[0028] 本発明においては、予備重合したPArTプレポリマーを熔融状態にて重合器に供給して所望の重合度のPArT樹脂を重合することが出来る。ここでPArTプレポリマーとは、製品PArTに比べ重合度が低い、重合初期のポリマーを示す。

[0029] 本発明のPArTプレポリマーを工業的に製造する好ましい方法は、原料の違いから大きく分けて、PTAの低級アルコールジエステルとアルキレングリコールとをエステル交換反応させてPArTの中間体であるビス-ヒドロキシアシルテレフタレートを得た後、該中間体を重縮合反応させてPArTプレポリマーを製造する「エステル交換法」；及び、TPAとアルキレングリコールとをエステル化反応させて中間体を得た後、第一の方法と同様に、該中間体を重縮合反応させてPArTプレポリマーを製造する「直接エステル化法」の両方が可能である。中間体には、未反応のTPA、TPAの低級アルコールエステル、アルキレングリコール及びPArTオリゴマーが含まれていてもよい。全反応物の70重量%以上が中間体あるいは低分子量のPArTオリゴマーであることが好ましい。

[0030] また、製造方式の違いから大きく分けて、原料等を反応装置に全て投入し、これらを同時に反応させてPArTプレポリマーを得るバッチ重合法(回分法とも呼ぶ)；及び、原料を反応装置に連続して投入し、連続してPArTプレポリマーを得る連続重合法の両方が可能である。本発明においては連続重合法によってPArTプレポリマーを得て、該プレポリマーを本発明の方法で連続して高重合化する方法がより好ましい。

[0031] 上記中間体を得る方法の一例について詳述する。

まず、「エステル交換法」について述べる。

エステル交換法ではTPAの低級アルコールジエステルと、アルキレングリコールとをエステル交換触媒の存在下160〜290℃の温度でエステル交換させて中間体を得ることができる。エステル交換法では原料であるDMTの揮発性が高いため、反応器を2基以上に分け、反応率に応じて温度を変えることが好ましい。

[0032] TPAの低級アルコールジエステルと、アルキレングリコールの仕込み時のモル比は反応時間を短くし、得られるポリマーの品質を良好にするためには1:1. 2〜1:4が好ましく、1:1. 4〜1:2. 5がより好ましい。

[0033] エステル交換法ではエステル交換触媒を用いる必要があり、従来公知のものを使用できる。好ましくは、例えばチタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、2-エチルヘキサン酸錫などの錫化合物、酢酸マンガ、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等が挙げられる。なかでも酢酸マンガ、酢酸カルシウムが良好な品質のポリマーが得られるので好ましい。エステル交換触媒量はTPAの低級アルコールジエステルに対して0. 01〜0. 5重量%が好ましく、0. 02〜0. 3重量%がより好ましく、0. 03〜0. 1重量%が更に好ましい。

[0034] 次に、「直接エステル化法」にて中間体を得る方法について述べる。

直接エステル化法ではTPAとアルキレングリコールを150〜320℃の温度でエステル化反応させて中間体を得ることができる。

TPAとアルキレングリコールの仕込み時のモル比は1:1. 01〜1:3が好ましく、1:1. 03〜1:2がより好ましい。モル比をこの範囲とすることで反応時間を短くすることができる。

[0035] 直接エステル化法ではTPAから遊離するプロトンが触媒として働くためにエステル化触媒は必ずしも必要ないが、反応速度を高めるためにエステル化触媒を用いる場合もある。触媒としては、例えばチタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドや2-エチルヘキサン酸スズなどのスズ化合物等が挙げられる。添加量は用いるTPAに対して0. 01〜1重量%が好ましく、0. 03〜0. 5重量%がより好ましく、0. 05〜0. 2重量%が更に好ましい。

[0036] エステル化反応を円滑に進めるためには反応を開始する際に中間体を添加して反

応させることも可能である。バッチ法では原料であるTPA及びアルキレングリコールを、あるいはTPA及びアルキレングリコールの他にTPAに対して5〜80重量%の中間体を同時に仕込み、反応を開始させる。連続重合法では重合開始時に、直接エステル化反応を行う反応器に所定レベルに対して5〜80重量%の中間体をあらかじめ仕込んで溶融させた後、この中に一定量のTPAとアルキレングリコールの混合物を投入しつつ一定量の反応生成物を払い出すことで反応を開始させる。引き続き原料の供給と生成物の払出しを続けて定常状態に移行することができる。

[0037] 上記の方法で得られた中間体を重縮合して、本発明に用いるプレポリマーを製造する。

プレポリマーの重縮合は、中間体を減圧下あるいは不活性気体雰囲気下にて所定温度で重縮合反応させ、副生するアルキレングリコールを除去しながら行う。

重縮合反応を行う温度は235〜320℃とすることが好ましい。235℃以上にすることで反応物の固化や、反応時間が長くなることを防ぎ、320℃以下にすることで熱分解を抑え優れた色調の樹脂を製造できる。温度は240〜310℃がより好ましく、245〜300℃が更に好ましい。

[0038] 重縮合反応を減圧下で行う場合は、中間体や重縮合反応物の昇華状態や反応速度に応じて適宜減圧度を調節する。不活性気体雰囲気下で行う場合は、副生するアルキレングリコールを効率的に除去できるように不活性気体にて反応系を随時置換させることも好ましい方法である。

[0039] 中間体を重縮合する際には重縮合触媒を用いることが望ましい。重縮合触媒を用いることで重縮合時間を飛躍的に短く出来る。重縮合触媒は従来公知のものを使用できる。好ましい例としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、三酸化二アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、二酸化チタンや二酸化チタンと二酸化珪素の複塩等が挙げられる。これらのうち、反応速度が速く色調を良好に出来る点で酸化ゲルマニウム、三酸化二アンチモンが特に好ましい。これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。重縮合触媒量は用いるプレポリマーの重量に対して0.001〜1重量%となるように添加すること

が好ましく、0.005〜0.5重量%添加することがより好ましく、0.01〜0.2重量%添加することが特に好ましい。中間体を得る過程で重縮合触媒としても作用する化合物を用いた場合は、該化合物の量を含めて上記した量となるようにすれば良い。

- [0040] このような重縮合を行う装置としては、縦型攪拌重合器、1軸又は2軸の攪拌翼を有した横型攪拌反応器、棚段を有する自然流下式の薄膜重合器、傾斜した平面を自然流下する薄膜重合器、濡壁塔等が挙げられる。またこれらを併用する場合もある。
- 重縮合反応装置は、バッチ重合法では中間体の重縮合を開始するときからプレポリマーを得るまで同一の装置を用いることができるが、2つ以上の反応器に分けても良い。一方、連続重合法では反応を効率的に進めるために2つ以上の反応器に分け、温度、減圧度等を個別に設定することが好ましい。

- [0041] 次に上記PArTプレポリマーを本発明の重合器で重合する過程を説明する。

本発明においては、極限粘度 $[\eta]$ が0.2〜2dl/gのPArTプレポリマーを、熔融状態にて原料供給口より重合器に供給し、多孔板の孔から吐出させた後、該プレポリマーの(結晶融点−10℃)以上、(結晶融点+30℃)以下の温度にて、下記式(1)の条件で、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる必要がある。

$$S_1/S_2 > 1 \quad (1)$$

S_1 : 落下するポリアルキレンテレフタレートの表面積

S_2 : 支持体とポリアルキレンテレフタレートが接触している面積。

- [0042] 上記式(1)で、 S_1 : 落下するポリアルキレンテレフタレートの表面積とは、支持体の外に開いた表面に沿って落下するPArTが、気相と接触している面の平均表面積のことであり、例えばワイヤー状の支持体表面に沿ってPArTを落下させた場合には、ワイヤーを包み込んで円筒状あるいは円錐台状に流下するPArTの、ワイヤーを中心とした平均半径から算出される。上記「PArTの、ワイヤーを中心とする平均半径」については、重合器に設置されたのぞき窓からビデオ等で樹脂流れを撮影し、複数枚の静止画像から寸法を読み取り、その平均値として求める。樹脂流れが不規則な形状の場合も同様に複数の静止画像を撮影し、画像処理によって S_1 の平均値と算出する。一方、 S_2 の値は、支持体とポリアルキレンテレフタレートが接触している面積

であり、支持体の全てをPArTが包み込んでいる場合は支持体の全表面積に等しい。支持体の全てをPArTが包み込んでいない場合は、実験終了後、支持体を重合器から取り外し、PArTが付着していない部分の面積を実測し、支持体の全表面積から差し引いて求める。

- [0043] 本発明においては、多孔板の孔から吐出させたプレポリマーが激しく発泡して飛散することを抑制することが重要である。前記した極限粘度の範囲のプレポリマーを、前記した温度の範囲で吐出させることで、激しい発泡による飛散を抑えて、口金面や重合器壁面の汚染による製品の品質の悪化を抑制できる。そればかりか、おどろくべきことに、支持体に沿って落下するポリマーが多量の泡を含んだ状態になって、「ポリマーの表面積が拡大する」とともに「支持体上をポリマーが泡玉状になって転がり落ちる」現象が見出された。それと同時に、重合速度の飛躍的な増大とポリマー色相の改善が確認された。重合速度の飛躍的な増大は、多量の泡を含んだことによる表面積の拡大効果と、泡の可塑化作用による表面更新効果の複合的な作用であると考えられる。また、泡の可塑化作用は、重合器内でのポリマーの滞留時間の短縮によるポリマー色相の改善と、高重合度化された高粘度のポリマーを容易に重合器から抜き出すことも可能にした。
- [0044] 上記特許文献11～13には、本発明と類似した構造の重合器が開示されている。しかし、ここで記載されているプレポリマーの極限粘度は0.1dl/gに満たない、極めて低重合度のものであり、また重合温度も280～310℃と比較的高温であった。これらは、品質の良好な高重合度ポリマーを得るために、着色の程度が小さい反応初期の低重合度のプレポリマーを、高温かつ短い滞留時間で重合させることを意図したものである。従来の常識では、より高重合度のプレポリマーを重合させると、プレポリマー時点での着色が進行してしまううえ、重合器を落下させる際の滞留時間が増大してしまうため、高品質のポリマーが製造出来るということには、到底発想し得なかった。
- [0045] これに対し、本発明では上記のように、プレポリマーの極限粘度の範囲を従来の常識に反して高めに設定し、さらには以下に説明するように、重合温度をプレポリマーの(結晶融点-10℃)以上、(結晶融点+30℃)以下といった、従来の常識に反して低い温度に設定した。そのようなプレポリマーの極限粘度及び重合温度の設定によ

って、プレポリマーの発泡状態を制御出来ることを見出し、低温にて却って重合速度を飛躍的に高めることが出来、且つ高重合度ポリマーを容易に抜き出せるという、驚くべき効果を見出した。これによって品質が改善された、高重合度のPArTを製造することに成功した。

[0046] 本発明で激しい発泡によるプレポリマーの飛散を防止するには、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ を0.2dl/g以上にすることが必要である。なお、極限粘度 $[\eta]$ が0.2dl/gのプレポリマーは、数平均重合度25であり、280℃での熔融粘度が約60poiseと粘稠である。また、得られる樹脂の分子量分布を狭くしたり、ムラを少なくする目的からもプレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は高い方が望ましい。一方、副生するアルキレングリコールを効率よく系外に除去したり、プレポリマーを適度に発泡させながら落下させるためにはプレポリマーの極限粘度は低い方が望ましく、極限粘度 $[\eta]$ が2dl/g以下であることが好ましい。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は0.25～1.5dl/gがより好ましく、0.3～1.2dl/gがさらに好ましく、0.4～0.8dl/gが特に好ましく、0.42～0.7dl/gが最も好ましく、0.44～0.6dl/gが特に最も好ましい。

[0047] また、適度な粘性で激しい発泡によるプレポリマーの飛散を抑える一方で、多量の泡を含んだ状態に保ったり、熱分解による着色を防止して、高品質のPArTを得るには、プレポリマーの吐出温度を該プレポリマーの(結晶融点+30℃)以下とするのが好ましい。一方、多孔板から熔融状態で均一に吐出し、支持体に沿って均一な熔融状態で、多量の泡を含んだ状態で落下させるには、吐出温度は該プレポリマーの(結晶融点-10℃)以上であることが好ましい。

PArTの結晶融点は、原料の仕込み組成が同一であっても、重合時に副生するジエチレングリコール等の異骨格がポリマーに組み込まれる場合があるため、プレポリマーの製造条件によっては結晶融点異なる場合があり、実測が必要である。

[0048] ここでプレポリマーの結晶融点とは、Perkin Elmer社製Pyris 1 DSC(入力補償型示差熱量計)を用いて、下記の条件にて測定した時の、結晶の融解に由来する吸熱ピークのピーク温度である。ピーク温度は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

測定温度 : 0～300℃

昇温速度 : 10℃/分

- [0049] プレポリマーの吐出温度は(結晶融点 -5°C)以上、(結晶融点 $+25^{\circ}\text{C}$)以下がより好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+20^{\circ}\text{C}$)以下がさらに好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+15^{\circ}\text{C}$)以下がよりさらに好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+10^{\circ}\text{C}$)以下が最も好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+5^{\circ}\text{C}$)以下が特に最も好ましい。特にアセトアルデヒド等の不純物含有量を少なくするには、できるだけ低温で吐出することが望ましい。
- [0050] プレポリマーを吐出させる多孔板とは、複数の貫通孔がある板状体である。多孔板の厚みは特に限定されるものではないが、通常0.1 \sim 300mm、好ましくは1 \sim 200mm、さらに好ましくは5 \sim 150mmの範囲である。多孔板は、熔融プレポリマー供給室の圧力に耐えると共に、重合室の支持体が多孔板に固定されている場合には、支持体及び落下する熔融プレポリマーの重量を支えるための強度が必要であり、リブ等によって補強されていることも好ましい。多孔板の孔は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、0.01 \sim 100 cm^2 であり、好ましくは0.05 \sim 10 cm^2 であり、特に好ましくは0.1 \sim 5 cm^2 の範囲である。また、孔に接続するノズル等を備えていてもよい。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常、1 \sim 500mmであり、好ましくは10 \sim 100mmである。多孔板の孔は、多孔板を貫通させた孔であっても、多孔板に管を取り付けた場合でもよい。また、テーパ状になってもよい。熔融プレポリマーが多孔板を通過する際の圧力損失が、0.1 \sim 50 kg/cm^2 である様に孔の大きさや形状を決めることが好ましい。多孔板の材質は、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属材料が好ましい。
- [0051] 多孔板より上流側のプレポリマー流路にはフィルターを設けることが好ましい。フィルターにより、多孔板の孔を閉塞する異物を除去出来る。フィルターの種類は、多孔板の孔径以上の異物を除去でき且つ、プレポリマーの通過によって破損しないよう適宜選定する。
- [0052] このような多孔板を通じてプレポリマーを吐出させる方法としては、液ヘッドまたは自重で落下させる方法、またはポンプなどを使って加圧して押し出す方法等が挙げ

られる。落下するプレポリマー量の変動を抑えるためにギアポンプなどの計量能のあるポンプを用いて押し出すことが好ましい。

- [0053] 多孔板の孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、触媒の量、重合させる分子量の範囲等によっても異なる。通常ポリマーを例えば100kg/hr製造する際、 $10 \sim 10^5$ 個、より好ましくは $50 \sim 10^4$ 個、さらに好ましくは $10^2 \sim 10^3$ 個の孔が必要である。

多孔板を用いることによってプレポリマーの偏流を抑制するとともに反応器内での局所滞留を防止出来、高品質で均質のPArTを製造出来る。

- [0054] 多孔板の孔から吐出させたプレポリマーは、下記式(1)の条件で、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる必要がある。

$$S_1/S_2 > 1 \quad (1)$$

S_1 : 落下するポリアルキレンテレフタレート of 表面積

S_2 : 支持体とポリアルキレンテレフタレートが接触している面積。

この際、落下するプレポリマーには生成した泡が瞬時にはじけない程度に発泡する部分があることが好ましい。特に支持体に沿わせて落下させた下部が発泡していることが望ましく、特に最も好ましくは多量の泡を含んだ状態で、プレポリマーが泡玉状になって支持体上を転がり落ちる状態である。ここで発泡しているとは、泡がはじけてすぐに無くなる状態と泡が維持された状態の両方を指す。

- [0055] 本発明は上記式(1)に示すように $S_1/S_2 > 1$ の関係にあること(逆に言えば $S_1/S_2 \leq 1$ の関係を満たさないこと)が必要である。例えば従来公知の濡壁重合器の場合は $S_1/S_2 < 1$ であるが、重縮合反応を促進させる目的で S_1 の値を大きくすると、必然的に S_2 の値も大きくなり、プレポリマーの落下が困難になる。その結果、落下に伴う表面更新が十分行われなわれず、落下時の発泡も起こりにくいために、本発明と比較して重合速度の向上やアセトアルデヒド等の不純物の除去が不十分である。さらに、プレポリマーが落下する際片流れが起こりやすく、均一な品質のPArTが得られにくい。高重合度のPArTを得ようとする場合ほど、この傾向は顕著である。逆に落下を容易にして表面更新性を向上させようとするためには、膜厚を厚くせざるを得ず、結果的に S_1 の値が小さくなってしまい、やはり本発明と比較して重合速度の向上やアセトア

ルデヒド等の不純物の除去が不十分である。

[0056] これに対し、本発明はワイヤー等の支持体を用いることによって、 S_1/S_2 の値を1よりも大きくすることに特徴がある。 S_1/S_2 の値は支持体の形状や、プレポリマーの供給量によって任意に調整できる。より好ましくは1.5以上であり、さらに好ましくは2以上であり、特に好ましくは3以上であり、最も好ましくは4以上であり、特に最も好ましくは5以上である。濡壁重合器の場合とは異なり、 S_1 の値を大きくすることで表面積を拡大する効果と、 S_2 の値を小さくしてプレポリマーの落下に伴う表面更新性を増大する効果を両立できるために、重合速度やアセトアルデヒド等の不純物の除去が飛躍的に改善される。もちろん落下時の片流れのような現象も阻止でき、高重合度、高品質のPArTを製造出来る。

[0057] 具体的な支持体の構造としては、ワイヤー状、ワイヤー状の材料を組み合わせたチェーン状や格子状(金網状)、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように連結した立体格子状、平坦あるいは曲率を有した薄板状、多孔板状、及び規則充填体あるいは不規則充填体を積み重ねた充填塔状などが挙げられる。これら支持体の表面は「外に開いて」いる(すなわち、PArTを支持体の外表面に沿って落下させながら重合させる)。これに対し、内径に対する長さが3.14倍以上の、円筒の内表面に沿ってPArTを落下させながら重合させる濡壁塔の様な場合、支持体の表面は「内側に閉じて」と称する。支持体の表面が「内側に閉じて」いる場合、落下させる樹脂の表面積を充分大きくすることが出来ないうえ、副生するアルキレングリコールや、アセトアルデヒド等の不純物を効率良く除去することが出来ず、高品質のPArTを生産性良く製造することは難しい。

[0058] 副生するアルキレングリコールや、アセトアルデヒド等を効率的に抜き出すためには、落下させる樹脂の表面積を大きくすることが好ましい。また、更に効率的に抜き出すために、表面積を大きくすると共に、プレポリマーの落下方向に対して凹凸のある支持体に沿わせて落下させることによって攪拌と表面更新を積極的に起こさせることが好ましい。このため、支持体構造としてはチェーン状、立体格子状や、樹脂の落下方向に対して凹凸のあるワイヤー状のものなど、樹脂の落下を邪魔する構造のある支持体も好ましい。これらの支持体を組み合わせて用いることも好ましい。

[0059] ワイヤー状とは、断面の外周の平均長さに対する該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。断面の面積に特に制限はないが、通常 10^{-3} 〜 10^2cm^2 の範囲であり、好ましくは 10^{-3} 〜 10^1cm^2 の範囲であり、特に好ましくは 10^{-2} 〜 1cm^2 の範囲である。断面の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。断面の形状は長さ方向に同一であるもの、異なっているもののいずれも含む。また、ワイヤーは中空状のものも含む。ワイヤーは、針金状等の単一なものも、振り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものも含む。ワイヤーの表面は平滑なもの、凹凸があるもの、部分的に突起等を有するものなどが挙げられる。ワイヤーの材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、チタン等の中から選ばれる。また、ワイヤーは、メッキ、ライニング、不働態処理、酸洗浄等必要に応じて種々の表面処理がなされている場合も含む。

[0060] 格子状(金網状)とは前記したワイヤー状の材料を格子状に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状の場合も曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。格子状(金網状)の材料を面に対して垂直方向より投影した際の、材料と空間との面積比は特に制限はないが、通常1:0.5〜1:1000の範囲であり、好ましくは1:1〜1:500の範囲であり、特に好ましくは1:5〜1:100の範囲である。面積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

[0061] チェーン状とは前記したワイヤー状材料よりできた輪を連結させた材料を表すものである。輪の形状は円形、楕円形、長方形、正方形等が挙げられる。連結のさせ方は一次元、二次元、三次元いずれも含む。

立体格子状とは、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように立体的な格子状に三次元に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状であっても、曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。

[0062] ポリマーの落下方向に凹凸が付いたワイヤー状とは、ワイヤーに丸断面や多角形断面の棒状物を直角に取り付けたものや、ワイヤーに円盤状物あるいは円筒状物を

取り付けたものなどである。凹凸の段差は5mm以上のものが好ましい。具体的な例としては、直径がワイヤー径より5mm以上大きく100mm以下で、厚みが1〜50mmの円盤の中心をワイヤーが貫通し、該円盤の間隔が1〜500mmである円盤付きワイヤー等が挙げられる。

[0063] チェーン状、立体格子状及びポリマーの落下方向に対して垂直な方向に凹凸があるワイヤー状の支持体において、組み合わせる支持体の体積と空間との体積比は特に制限はないが、通常 $1:0.5 \sim 1:10^7$ の範囲であり、好ましくは $1:10 \sim 1:10^6$ の範囲であり、特に好ましくは $1:50 \sim 1:10^5$ の範囲である。体積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

[0064] 支持体は形状によって単数設ける場合と複数設ける場合とを適宜選択することができる。ワイヤー状や線状に連なったチェーン状の場合は通常 $1 \sim 10^5$ 個であり、好ましくは $3 \sim 10^4$ 個である。格子状、2次元に連なったチェーン状、薄板状、多孔板状の場合は通常 $1 \sim 10^4$ 個であり、好ましくは $2 \sim 10^3$ 個である。3次元に連なったチェーン状、立体格子状、充填塔状の場合は単数とするか、分割して複数とするかは、装置の大きさや、設置スペース等を考慮して適宜選択できる。

支持体が複数の場合、適宜スペーサー等を用いて支持体同士が接触しないようにすることも好ましい。

[0065] 本発明において、通常、一つの支持体に対して多孔板の孔1個以上からプレポリマーが供給されるが、孔の数は支持体の形状に応じて適宜選択することもできる。また、一個の孔を通過したプレポリマーを複数の支持体に沿って落下させることも可能である。均一な落下状態としてムラを少ないポリマーを得るためには沿わせて落下させる支持体の数は少なくすることが好ましく、ポリマーが落下する方向の支持体1本に孔1個からプレポリマーを供給することが最も好ましい。支持体の位置はプレポリマーが支持体に沿って落下できる位置であれば特に制限はない。支持体の多孔板への取り付け方は、多孔板の孔を貫通して設置される場合と貫通せず多孔板の孔の下部に設置される場合を適宜選択できる。

[0066] 孔を通過したプレポリマーを支持体に沿わせて落下させる高さは、好ましくは0.5

ー50mであり、さらに好ましくは1ー20mであり、より好ましくは2ー10mである。

多孔板の孔を通過させるプレポリマーの流量は、好ましくは孔1個当たり、 10^{-2} ー 10^2 リットル/hr、特に好ましくは、0.1ー50リットル/hrの範囲である。この範囲とすることにより重合速度が著しく小さくなったり、生産性が著しく低くなったりすることを抑えられる。

支持体に沿わせて落下させるのに要する時間の平均は10秒ー100時間の範囲が好ましく、1分ー10時間の範囲がより好ましく、5分ー5時間の範囲が更に好ましく、20分ー3時間の範囲が特に好ましい。

[0067] 本発明において、支持体に沿わせて落下させながらの重合は減圧下にて行う必要がある。これは、反応の進行にともなって副生するアルキレングリコールを効率的に反応系外へ除去して重合を進行させるためである。減圧とは圧力が大気圧より低いことを示し、通常は50000Pa以下が好ましく、10000Pa以下がより好ましく、1000Pa以下が更に好ましく、100Pa以下が特に好ましい。下限は特に制限させるものではないが、系内を減圧とするための設備の規模などの観点から0.1Pa以上とすることが望ましい。

また、減圧下で、反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを少量導入して、副生するアルキレングリコールやアセトアルデヒド等をこれらのガスに随伴させて除去するのも好ましい方法である。

[0068] 不活性ガスの重合器内への導入は、従来、重縮合反応で生成する副生物の分圧を下げ、平衡をずらすことによって有利に進めるためであると理解されている。しかし、本発明において導入する不活性ガスの量は極めて少なくても良く、分圧低下効果によって重合速度を高める効果はほとんど期待できず、不活性ガスの役割は従来の理解では説明できない。本発明者らの検討によると、驚くべきことに、不活性ガスを重合器内に導入することにより、該支持体上での溶融プレポリマーの発泡現象が激しくなり、該溶融プレポリマーの表面積が飛躍的に増加するとともに、表面更新状態が極めて良くなることが観察されている。原理は定かではないが、この溶融樹脂の内部及び表面状態の変化が重合速度を飛躍的に高める原因になっているものと推定される。

[0069] 導入する不活性ガスとしては樹脂に着色や変成、分解等の悪影響を及ぼさないガ

スが多く、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガス及び、これらの混合ガスを含む。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素がより好ましく、中でも入手の容易さから窒素が特に好ましい。

[0070] 本発明で導入する不活性ガスの量は、極めて少量でよく、重合反応器より抜き出す樹脂1g当たり0.05〜100mgとすることが好ましい。不活性ガスの量は抜き出す樹脂1g当たり0.05mg以上とすることで樹脂の発泡が十分となって重合度を高める効果が高くなる。一方100mg以下とすることで減圧度が高くなるのが容易になる。不活性ガスの量は抜き出す樹脂1g当たり0.1〜50mgとすることがより好ましく、0.2〜10mgとすることが特に好ましい。

[0071] 不活性ガスを導入する方法としては、重合器内に直接導入する方法;あらかじめ不活性ガスをプレポリマーに吸収及び/又は含有させ、該吸収及び/又は含有させたガスを減圧下にてプレポリマーより放出させて重合器内に導入する方法;及びこれらを併用する方法が挙げられる。

[0072] ここで吸収とは樹脂中に不活性ガスが溶解し、気泡として存在しない場合を指し、含有とは気泡として存在していることを指す。気泡として存在する場合は、気泡の大きさが細かいほど好ましく、平均気泡径が5mm以下とすることが好ましく、2mm以下とすることがより好ましい。

重合器内に不活性ガスを直接導入する場合は、分散板より遠く、樹脂の抜き出し口の近くとすることが望ましい。また、減圧排気ラインより離れていることも望ましい。

[0073] 一方あらかじめプレポリマーに不活性ガスを吸収及び/又は含有させる方法としては、例えば、化学装置設計・操作シリーズNo. 2、改訂ガス吸収49〜54頁(昭和56年3月15日、化学工業社発行)に記載の充填塔型吸収装置、棚段型吸収装置、スプレー塔式吸収装置等の公知の吸収装置を用いる方法;プレポリマーを移送する配管内に不活性ガスを圧入する方法などが挙げられる。最も好ましいのは、不活性ガス雰囲気下でプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら不活性ガスを吸収させる装置を用いる方法である。この方法では、不活性ガスを吸収させる装置の内部に重合器内部より高い圧力の不活性ガスを導入する。この時の圧力は0.01〜1MPaが好ましく、0.05〜0.5MPaがより好ましく、0.1〜0.2Paが更に好ましい。

- [0074] 支持体に沿わせて落下させる際の雰囲気温度は、(結晶融点 -10°C)以上、(結晶融点 $+30^{\circ}\text{C}$)以下の範囲である。(結晶融点 -5°C)以上、(結晶融点 $+25^{\circ}\text{C}$)以下がより好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+20^{\circ}\text{C}$)以下がさらに好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+15^{\circ}\text{C}$)以下がよりさらに好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+10^{\circ}\text{C}$)以下が最も好ましく、結晶融点以上、(結晶融点 $+5^{\circ}\text{C}$)以下が特に最も好ましい。
- [0075] 重合時の雰囲気温度を(結晶融点 -10°C)以上とすることで、落下する途中でポリマーを固化させずに、しかも多量の泡を含んだ状態で、安定して落下させることが容易となる。一方(結晶融点 $+30^{\circ}\text{C}$)以下とすることで、熱分解による着色を抑え、多量の泡を含んだ状態を維持して、高品質のPArTを得ることが容易となる。落下させる際の温度は上記した温度範囲内、且つ、多孔板から吐出する温度との差が 20°C 以内であることが好ましく、差が 10°C 以内であることがより好ましく、差が 5°C 以内であることが特に好ましく、吐出温度と同じ温度にすることが最も好ましい。このような温度は、支持体を覆っている重合器壁面に配したヒーター又はジャケットの温度を適正に制御したり、支持体内部にヒーター又は熱媒を入れ、これらの温度を適正に制御したりすることで達成できる。
- [0076] 本発明にて、飲料水容器の製造に適した高重合度でアセトアルデヒド等の揮発性不純物含有率が低いPArTを製造する場合は、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ を 0.4 dl/g 以上と高くするとともに、カルボキシル末端基濃度を 150 meq/kg と低くすることが好ましい。このような極限粘度 $[\eta]$ とすることで、プレポリマーの落下速度、発泡状態をより好ましい状態とすることができ、重合速度を飛躍的に高めることができる。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は 0.42 dl/g 以上がより好ましく、 0.44 dl/g 以上が特に好ましい。一方、カルボキシル末端基濃度を 150 meq/kg 以下にすることで重合速度を早めることにより高い重合度を達成できるとともに、着色も抑えることができる。カルボキシル末端基濃度は 100 meq/kg 以下がより好ましく、 80 meq/kg 以下が更に好ましく、 50 meq/kg 以下が特に好ましい。
- [0077] このような高重合度で高品質の樹脂製造に適した極限粘度 $[\eta]$ が高いプレポリマーは、大きい表面積、高い表面更新効率を有する1軸又は2軸の攪拌翼を有した横

型攪拌重合器を用いて製造する方法が好ましい。

[0078] 本発明では、PArTプレポリマーを、熔融状態にて原料供給口から重合器に連続的に供給し、多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させ、落下してきた樹脂を重合器から連続的に全て抜き出す方法；落下させた重合体の一部を循環させて再び支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法等が挙げられる。落下してきた樹脂を全て抜き出す方法がより好ましい。循環させて、再び支持体に沿わせて落下させながら重合させる場合には、支持体に沿わせて落下させた後の液溜部や循環ライン等での熱分解を抑えるために、これらの場所での滞留時間を短くし、温度を下げるのが好ましい。

[0079] 重合したPArTは、一旦、ペレットとした後、再熔融して成形に用いることも出来る。また、熔融状態のままで成形機に移送し成形する方法によって、一段と高品質の成形品を低コストで製造することも出来る。

[0080] ペレットにする場合は、ロスを少なくし、且つ、押出成型機にて均一に押し出し可能であることが望まれる。このようなペレットを得るためには、熔融PArTをストランド状、あるいはシート状に押し出し、水等の冷媒中に速やかに入れて冷却した後、カットすることが好ましい。冷媒の温度は60℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましく、40℃以下が更に好ましい。冷媒としては経済性、取扱性を考えると水が好ましく、このため冷媒温度は0℃以上が好ましい。ペレット状とするためのカットは、樹脂を押し出してから120秒以内に100℃以下に冷却した後行うことが好ましい。

[0081] 重合したPArTを熔融状態のままで成形機に移送し成形する場合は、70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返単位から構成されるプレポリマーを熔融状態にて重合器に供給し、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させた後に、熔融状態で重合器から抜き出されたPArTを、成形するまでの熱分解による重合度低下や、着色や、揮発性不純物の発生を抑えて品質を維持したまま、成形機に移送し成形することが重要である。

なお、ここでPArTとは、70モル%以上がエチレンテレフタレート、トリメチレンテレフタレートまたは1,4-ブチレンテレフタレート繰返単位から構成されるPArTである。該PArTには30モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有するものも含む。

- [0082] 固相重合で製造されたPArTは溶融加工時、高温加熱やせん断発熱など過激な条件になり易く、品質が著しく劣化する問題があった。それに対し、本発明の重合方法および成形方法で製造されたPArT成形体は固相重合で製造されたPArT成形体に比べ、溶融加工前後での品質劣化が少ない。これは一つには溶融加工装置に供給されるとき樹脂の物理的な状態の影響も考えられる。もうひとつは、固相重合技術においては、融点以下の温度ではあるが数十時間という長い重合時間を要するうえ、何度も昇-降温を繰り返し、さらにはペレットの吸湿や酸化劣化などの影響も受ける。それに比べ、本発明の重合方法は通常、PArTの融点近傍の温度で3時間以内に重合が完結し、重合装置本体に回転駆動部分や樹脂の滞留部分が無いため空気の漏れ込みや、せん断による分子鎖の切断や、溶融滞留による樹脂の劣化がほとんど起こらないことが考えられる。さらには溶融加工装置に供給するときにも吸湿や酸化劣化などの影響を受けないためと考えられる。本発明によれば、PArT製造の際、固相重合技術が不要となり、固相重合特有の複雑な工程とエネルギーを削減することが可能となった。
- [0083] 本発明の重合方法で重合されたPArTを溶融状態のままで成形機に移送し成形するためには、重合器から抜き出した溶融状態の樹脂を固化させない範囲で、可能な限り低温で、短時間のうちに重合器から成形機に移送して溶融成形する必要がある。ここで溶融状態とは、樹脂に熱をかけることで融解して流動する状態であることを示し、おおよそ50万Pa・s以下の粘度であることを示す。
- [0084] 重合されたPArTの成形機への移送及び成形の温度は、(結晶融点-10℃)以上であれば粘性が著しく高くなったり固化したりせずに安定して移送や成形を行うことが出来る。一方、(結晶融点+60℃)以下とすることで、熱分解による着色や揮発性不純物の発生を抑え、高品質のPArT成形体を製造出来る。PArTの(結晶融点+0-40℃)が好ましく、(結晶融点+0-30℃)がより好ましく、(結晶融点+0-20℃)がさらに好ましく、(結晶融点+1-15℃)℃高い温度が特に好ましい。このような温度は移送配管や移送ポンプ、成形機を覆っているヒーター又はジャケットの温度を適正に制御することで達成できる。
- [0085] また、成形までに要する時間は40分以内が好ましく、20分以内がより好ましく、10

分以内が特に好ましい。もちろん短ければ短いほど良い。ここで成形までに要する時間とは、熔融樹脂が重合器の排出ポンプを出てから、成形機内にて、あるいは成形機より吐出されて、該樹脂の結晶融点以下に冷却されるまでの時間を指す。配管内等を連続的に移動する場合は、配管等の体積と流量より計算した平均時間を用いることができる。また、この時間が変化する場合は、上記した時間以内にする必要がある。

[0086] 本発明は、上記した温度、時間の範囲で、重合器と成形機の間の一軸または二軸の混練機やスタティックミキサー等を設置して、必要に応じて、安定剤や核剤、顔料等の添加剤を樹脂に添加してもよい。

[0087] 本発明では、必要に応じて各種の添加剤、例えば艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤、不純物の捕捉剤などを共重合または混合してもよい。これらの添加剤は任意の段階で添加することができる。

[0088] 特に、本発明では、安定剤を添加することが好ましく、5価または／および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。リン化合物の添加量は、PArT中に含まれるリン元素の重量割合として2〜500ppmであることが好ましく、10〜200ppmがより好ましい。具体的な化合物としてはトリメチルホスファイト、リン酸、亜リン酸が好ましい。リン系化合物はPArT樹脂の着色を抑えるとともに、結晶核剤の効果もあり好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に1個以上のエステル結合を有する化合物である。ヒンダードフェノール系化合物の添加量としては、得られるPArTに対する重量割合として0.001〜1重量%であることが好ましく、0.01〜0.2重量%がより好ましい。具体的な化合物としては、ペンタエリスリトール テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)が挙げられる。これらの安定剤を併用することも好ましい方法の一つである。

- [0089] このような安定剤は成形までの任意の段階で添加することができるが、リン化合物は重縮合反応の初期、ヒンダードフェノール系化合物は重縮合反応の初期、あるいは、重合器から抜き出した後に添加することが好ましい。
- [0090] また、本発明では結晶核剤を添加することも好ましく、リン系化合物や有機酸金属塩、PArTやその他の樹脂の樹脂粉等が好ましい。結晶核剤の添加量はPArT中に2〜1000ppmであることが好ましく、10〜500ppmであることがより好ましい。具体的にはリン酸2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸ビス(4-tert-ブチルフェニル)ナトリウムなどのリン酸塩、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールなどのソルビトール類、ビス(4-tert-ブチル安息香酸)ヒドロキシアルミニウムなどの金属元素含有化合物などがあげられる。特に口部を加熱して熱結晶化させるボトル用プリフォームには結晶化を促進して熱結晶化温度を低下させる目的で好ましく用いられる。
- [0091] また、本発明では、低分子量の揮発性不純物の捕捉剤を添加するのも好ましい方法の一つである。捕捉剤としては、ポリアミドやポリエステルアミドのポリマーやオリゴマー、アミド基やアミン基を有した2-アミノベンズアミド等の低分子量化合物などが挙げられる。具体的にはナイロン6, 6、ナイロン6、ナイロン4, 6などのポリアミドやポリエチレンイミンなどのポリマー、更にはN-フェニルベンゼンアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンとの反応生成物、チバスペシャリティーケミカル株式会社製のIrganox1098、Irganox565(登録商標)などが挙げられる。これらの捕捉剤は、重合器から排出してから成形機に供給するまでに添加することが好ましい。
- [0092] 上記の方法で製造される成形体の例としては、中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維、ストランド、ペレット等が挙げられる。これらを1台の成形機で成形することも、2台以上の複数の成形機で同一種の成形体を同時に成形することも、2種以上の複数種の成形機で複数種の成形体を同時に成形することも出来る。
- [0093] 成形体の一例として、中空体を成形するにあたり、下記(a)〜(d)の成形方法が好ましく選択される。ここで中空体とは樹脂成型品内部に空間を有する成形体で、ブローボトルはその一例である。プリフォームを成形する成形機または押出機と、中空体

を成形するブロー成形機は別々の機械であってもよい。樹脂からプリフォームを介して中空体へ機械内で成形できる成形機も、加熱工程が少なく好ましい。さらにブロー成形後、内容物充填までを無菌室で行うアクセティップ充填と組み合わせると、高温殺菌工程も不要となりさらに好ましい。いずれの成型方法もブロー成形の際に2軸延伸をすることはボトルに耐衝撃性を付与できる点で好ましい。縦方向の延伸は1.0から3.0倍が適当である。成型機での樹脂温度は230℃〜330℃が好ましく、240℃〜320℃が更に好ましい。

- [0094] (a) 重合器から樹脂を熔融状態で成形機に移送してプリフォームを成形する。プリフォームを完全に固化させてから取り出した後、該プリフォームを加熱融解して金型中でブロー成形することにより中空体を得る(コールドパリソン法)。ブロー成形時にボトルの縦方向に延伸を掛けることがボトルに耐衝撃性を付与するうえで好ましい。該プリフォームの再融解時に外部より熱を加えることも好ましく用いられる。

一方該プリフォームを表面だけが固化した状態で取り出し、内部に蓄えられた熱量の拡散によるプリフォーム全体の再融解を経てブロー成形することにより中空体を得ることも好ましく用いられる(ホットパリソン法)。ブローアップ時にボトルの縦方向に延伸することもさらに好ましく用いられる。

- [0095] (b) 重合器から樹脂を熔融状態で成形機に移送してプリフォームを成形し、熔融状態のまま取り出し、金型中でブロー成形することにより中空体を得る。ブロー成形時にボトルの縦方向に延伸を掛けることも好ましく用いられる。

- [0096] (c) 一度ペレタイズしてペレットにした後成形機に移送し、それ以降(a)と同じ方法で成形体を得る。ブロー成形時にボトルの縦方向に延伸を掛けることが好ましく用いられる。

- [0097] (d) 一度ペレタイズしてペレットにした後成形機に移送し、それ以降(b)と同じ方法で成形体を得る。ブロー成形時にボトルの縦方向に延伸を掛けることが好ましく用いられる。

- [0098] 重合器に接続される成形機および／または押出機は1台でも、2台以上の複数台に樹脂を供給できるようにしても良い。成形機は間欠的運転になるため、成形機を複数台用いる場合は重合器から抜き出された樹脂を、重合器と成形機とを接続する配

管内で長時間滞留させず流量を一定にするために、複数台の成形機の成形サイクルを一定量ずらすことにより流量を平均化する方法も好ましく用いられる。

[0099] また連続的に重合器から取り出される樹脂を間欠的運転である成形機に導入する際に、途中に熔融樹脂を溜めるアキュムレーターを設置することも好ましい。成形機とアキュムレーターを熔融樹脂の滞留が少なくなるように同期させることはさらに好ましい。

また成形機とは別に押出機を設け、成形と同時にペレタイズできるようにする方法も好ましく用いられる。

[0100] 成形機は、市販のペレット成形機をそのまま、あるいは改造して使用することも可能である。特に本発明では熔融状態のPArTが重合器から直接供給されるので、従来のペレット成形機には必須であった、熔融可塑化スクリューなどのペレット可塑化機構を簡略化または省略することも可能である。その結果、可塑化機構によるせん断発熱が少ない条件で成形出来るので、一層高品質のPArT成形体を製造出来る。

[0101] 飲料用ボトルでは樹脂中に含まれる揮発性物質や可溶出性物質が飲料に溶け出し、内容物の味や臭いに影響をおよぼすことがある。PET重合では特に分解成分であるアセトアルデヒドが微量であっても人間の味覚、嗅覚に不快感をもたらすため含有量の低減が望まれている。

[0102] 本発明のPArT重合法並びに成形法は、固相重合法に比べ樹脂への加熱回数が少なく、成形温度も低く抑えられるためアセトアルデヒド等の発生量が少なく、また重合中に樹脂表面更新や気泡の発生により樹脂中の揮発性不純物成分が効率良く揮散する。そのため、これらの含有量を少なくすることができる。また熱履歴が少なく、連続押出しの場合、熔融樹脂表面が空気に触れることも無いので着色も低く抑えることができる。

[0103] 本発明の飲料用ボトルの製造に適したPET樹脂は、下記(C)～(F)の特性を有することを特徴とする、70モル%以上がエチレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリエチレンテレフタレートである。

(C) 極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～2.0 dl/gの範囲であり；

(D) M_w/M_n で表される分子量分布が1.8～2.2の範囲であり；

(E)該ポリエチレンテレフタレート(HFIP)に13重量%の濃度で溶解し調製した溶液について透過法で評価したL値及びb値が、それぞれ99〜100及び−0.5〜0.5の範囲であり;

(F)アセトアルデヒドの含有率が10ppm以下である。

上記のPET樹脂は以下の方法によって初めて製造されたものである。上記した、極限粘度 $[\eta]$ が0.2〜2dl/gのポリエチレンテレフタレートのプレポリマーを、熔融状態にて原料供給口から重合器に供給し、多孔板の孔から吐出させる。その後、該プレポリマーの(結晶融点−10℃)以上、(結晶融点+30℃)以下の温度にて、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させる。このような方法によって、最も容易且つ工業的に安定して該PET樹脂を製造することが出来る。

[0104] 該PET樹脂には30モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有することも含む。共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、パラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、オルトフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらの共重合体などが挙げられる。また、本発明のPET樹脂には、PET以外に環状や線状のオリゴマーや、DMT、TPA、EGなどのモノマーや、各種添加剤を含有している場合も含む。

[0105] 上記(C)の極限粘度 $[\eta]$ に関しては、中空体を製造する目的からは、好ましくは0.6〜1.5dl/gの範囲であり、より好ましくは0.7〜1.3dl/gの範囲である。

上記(D)の M_w/M_n で表される分子量分布に関しては、熔融加工品の品質を管理するうえで重要であり、本発明では1.8〜2.2の範囲であり、好ましくは1.8〜2.1の範囲である。

- [0106] 固相重合では溶融プレポリマーをペレットにして結晶化させ、融点以下で加熱することにより分子量を上昇させている。ペレットの表層部に比べ、ペレット中心部からは副生するアルキレングリコールが系外に抜けにくいことから、ペレット表層部が中心部に比べより高分子量化しやすい不均一反応となり、分子量分布が広がる要因となる。また固相重合に伴い微粉が大量に発生し、続く固相重合において高比表面積である微粉部分が優先的に高分子量化して一層分子量分布を広げる原因になる。
- [0107] このように固相重合で製造したPArT樹脂は、製造直後はペレット表層部等の一部の樹脂が局所的に高分子量化されている。ペレット表層部などに偏在する高分子量ポリマーは溶融加工の際、ペレットの保管条件および溶融加工前の乾燥条件や、溶融温度等の溶融加工条件によって、加水分解反応やエステル交換反応が種々異なる度合いで進行し易い。その結果製造直後のペレットの重合度と、溶融加工の途中および溶融加工製品の樹脂の重合度の変動し易く、溶融加工製品の品質を管理し難いという問題があった。
- [0108] さらに上記の微粉成分やペレット表層部は、分子量分布を広げる原因になるばかりか、高分子量且つ高結晶性であるために溶融加工時に未溶融物の発生の原因ともなる。そのため溶融加工時には未溶融物混入防止の為樹脂温度を高温にするとともに高せん断を加える必要がある。そのうえ、これら難融性の微粉やペレット表層部を含む樹脂がせん断で摩擦を受けるために溶融樹脂の実温が上昇し、しばしば成形体の着色、アセトアルデヒド等熱分解物量の増加の原因となっていた。
- [0109] 本発明の重合法では、溶融重合であるため分子量が平均化されており、そして高結晶化させる工程がない。それらのことから、固相重合で見られる微粉も発生せず、分子量分布が狭く、未溶融物が存在しないため溶融加工時の樹脂温度やせん断を低く設定することができる。そのために成形体の樹脂の重合度の変動が少なく、着色も少なく、アセトアルデヒド発生量も少なく抑えることができる。
- [0110] 上記(E)の色に関しては、ポリマーをHFIP溶媒に13重量%の濃度で溶解して調製した溶液について透過法で評価した。値はハンターの表色系で評価し、JIS Z8730に準拠した方法で測定した、L値とb値の表示を行った。色Eには次式の関係がある。

$$E = (a^2 + b^2 + L^2)^{1/2}$$

- [0111] 上記の関係からa, b, Lを表示しないと色は規定できない。透明樹脂においては着色により黄色を帯びることがあり、見た目上の黄味を減ずるために青色系染料等を少量添加することはしばしば行われる。b値においては青味から黄味を表示するので、青色系染料等の添加はb値の変化のみで赤味から緑味を示すa値にはほとんど影響しない。一方L値は染料類の添加により必ずL値の減少をきたすので透明樹脂においてはL値とb値の表示により規定することができる。透明樹脂の色調に関しては、黄味がかった樹脂に青色系染料等の添加を行いb値を減らしめることはしばしば行われる(このときL値は確実に減少する)。そのため、b値表示だけでは不十分であり、L値とb値を併記して初めて規定できる。
- [0112] 本発明のPET樹脂およびPET樹脂成形品は、従来の樹脂および成形品よりも着色が少ないことが特徴である。本発明のPET樹脂のb値は-1〜1、好ましくは-0.5〜0.5、L値は98.0〜100、好ましくは98.5〜100である。
- [0113] 上記(F)のアセトアルデヒドの含有率に関しては、本発明のPET樹脂中のアセトアルデヒド含有量は10ppm以下であり、好ましくは7ppm以下であり、より好ましくは5ppm以下である。
- [0114] なお、本発明のアセトアルデヒド含量は水抽出法にて測定を行った。従来アセトアルデヒド含有量を定量する方法にASTM法(ヘッドスペースGC法)がしばしば用いられてきた。ところがASTM法はヘッドスペース中、加熱して揮発してきたアセトアルデヒドを定量するため、樹脂中からアセトアルデヒドを全抽出することができず、測定値は低い値を示す。一方、本発明に用いた水抽出法は樹脂中のアセトアルデヒドに関して全て抽出できるためより正確な測定値を得ることができる。両方の測定値の誤差は数ppmのオーダーでは3ppmほど水抽出法の方が多い値を得ることがわかっている。したがって従来文献はその測定値よりも3ppm多く見積もって比較することが必要である。
- [0115] 本発明のPET樹脂は、高重合度、熔融加工品の品質管理が容易であること、良好な色相、低アセトアルデヒド含有率、といった多くの優れた特徴を有している。そのため、中空体成形用の、高品質のプリフォームや中空体、さらに高品質のフィルム、シ

ート、繊維、ペレット等を製造することが出来る。

- [0116] なお、本発明者らは本発明のPET樹脂及び、従来の溶融重合法および固相重合法によって製造された種々の市販PET樹脂の特性を詳細に評価した。その結果、PET樹脂に含有されるオリゴマー成分は、PET樹脂の溶融成形時の結晶化速度を向上させる効果を有していることを見出した。かかる結晶化速度を向上させる効果は、射出成形の生産性を向上させるうえ、成形体の機械物性の向上や、温かい飲料を充填する中空体を製造する際の加熱処理時間の短縮など、様々な利点につながる。また、同様の効果を得るための、タルクなどの従来公知の結晶核剤を使用する方法と比較しても成形体の透明性や、伸度、耐衝撃性等の機械物性を損なわないという利点がある。結晶化速度を向上させる効果を発現するために必要なオリゴマー成分の含有率は0.5～5.0重量%の範囲である。固相重合法によって製造されたPET樹脂のオリゴマー成分の含有率は通常約0.4重量%である。0.5重量%未満であると結晶化速度を向上させる効果は充分ではなく、逆に5.0重量%を越えると成形体の機械物性を損なうため好ましくない。より好ましくは0.8～3.0重量%の範囲であり、さらに好ましくは1.0～2.0重量%の範囲である。

- [0117] なお、現在市販されている固相重合ペレットのアセトアルデヒド含有率は約3～5ppmの範囲である。これを通常実施されている280℃の射出成形温度にて成形した成形体中のアセトアルデヒド含有率は約16～20ppmまで増加してしまう。

これに対し驚くべきことに、本発明のペレットは、射出成形によるアセトアルデヒド含有率の増加が極めて少ない。特にアセトアルデヒド含有率が10ppm以下であるペレットは、同じ様に280℃の射出成形温度にて成形した成形体中のアセトアルデヒド含有率が15ppmを越えて増加することは無い。その結果、固相重合ペレットを使用した場合よりも高品質で低アセトアルデヒド含有率の成形体を製造出来る。

- [0118] 従来における固相重合ペレットは高結晶化度であることに加え、前記したように、微粉やペレット表層部のような特に高結晶化度、高重合度であって難融性の部分を多く含む。そのためにスクリー等の可塑化装置でペレットを溶融する際、せん断発熱が大きい。それに対し、本発明のペレットは低結晶化度であって、難融性の部分を含まないためにせん断発熱が小さいためと考えられる。

[0119] 本発明のペレットを280℃の射出成形温度にて成形した成形体中のアセトアルデヒド含有率は、使用するペレットのアセトアルデヒド含有率や、ペレットの結晶化度や、重合度によって調整することができ、低ければ低いほど好ましい。アセトアルデヒド含有率が5ppm以下である本発明のペレットを使用することでアセトアルデヒド含有率が10ppm以下である射出成形体を製造することも可能である。

[0120] なお、本発明のPET樹脂製プリフォーム中のアセトアルデヒド含有量は通常20ppm以下であり、好ましくは15ppm以下、より好ましくは10ppm以下である。また、本発明のPET樹脂製中空成形品中のアセトアルデヒド含有量は通常15ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは7ppm以下である。

なお、本発明のPET樹脂製プリフォームのb値は通常-1〜1、好ましくは-0.6〜0.6、L値は通常96.0〜100、好ましくは97.0〜100である。また、PET樹脂製中空体のb値は通常-1〜1、好ましくは-0.7〜0.7、L値は通常96.0〜100、好ましくは97.0〜100である。

[0121] 本発明により製造したPArT中空体に充填できる内容物としては、飲料ではビール、ワイン、日本酒、蒸留酒、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、ウーロン茶、緑茶等が挙げられる。食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、牛乳、乳製品等が挙げられる。その他では医薬品、化粧品、ガソリン等が挙げられるが、これらの例に限定されない。

[0122] 本発明のPArT樹脂は溶融加工時の粘度低下が少なく安定しており、さらに低分子量の不純物含有量も少ないため、他の樹脂との共成形にも好適に使用できる。また、2次成形による層間剥離(デラミ)の発生が有効に抑制されているため、層間剥離がなく、耐熱性、外観特性及び機能性に優れた多層容器を提供できる。従来公知の共成形方法により、本発明のPArT樹脂から成る層を有する多層包装材料を製造可能であり、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器、容器成形用のプリフォーム等の多層構造体とすることができる。

[0123] 本発明のPArT樹脂から成る層と組み合わせることが出来る樹脂層等としては、従来公知の酸素吸収性バリアー層、臭気バリアー層、他の樹脂層や、ダイヤモンドライ

クカーボン、アモルファスシリカ等の酸素や臭気バリアー性無機物質層があげられる。

[0124] 具体的な酸素吸収性バリアー層としては、例えば、鉄粉などの還元性物質を主剤とする脱酸素剤や、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属成分、銅、銀等の第I族金属、錫、チタン、ジルコニウム等の第IV族金属、バナジウムの第V族、クロム等VI族、マンガン等VII族の金属成分等の遷移金属系触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物が挙げられる。遷移金属触媒は、上記遷移金属の低価数の無機酸塩或いは有機酸塩或いは錯塩の形で一般に使用される。

[0125] 無機酸塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ酸塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

一方有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、カルボン酸塩が本発明の目的に好適である。その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シユウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩が挙げられる。

[0126] 一方、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体を使用される。 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベン

ゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ビス(メチレン-3, 4-ジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)-メタン及びジピバロイルメタン等を用いることが出来る。

[0127] 樹脂組成物としては、酸素や炭酸ガス等のガス状物質に対して低い透過性を有し、かつ加工が容易であり、更に透明で機械的な強度が十分であることから、特にエチレン-ビニルアルコール共重合体やメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分との重縮合反応から得られるポリアミド(以下ナイロンMXD6と略する)等に、上記脱酸素作用を有する化合物を少量添加、混合して酸素吸収機能を付与したものが挙げられる。このような樹脂組成物を容器や包装材料を構成する酸素バリアー層等として利用することができる。

[0128] 具体的な臭気バリアー層としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂を用いることができる。また臭気バリアー層においては、上記以外にも環状オレフィン樹脂等のオレフィン系樹脂、特にエチレンと環状オレフィンとの共重合体を用いることができる。上記臭気バリアー層を構成する樹脂は、ガラス転移点(T_g)が50℃以上であることが好ましい。

臭気バリアー層には、脱臭剤或いは吸着剤を含有することが好ましい。これにより、臭気成分を吸着して、臭気成分の多層構造体の内側への移行を更に有効に防止できる。

[0129] 脱臭剤或いは吸着剤としては、それ自体公知のもの、例えば天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、活性炭、添着活性炭、活性白土、活性酸化アルミニウム、クレー、ケイソウ土、カオリン、タルク、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、合成ハイドロタルサイト、アミン担持多孔質シリカ等を、単独或いは2種以上の組合せで使用することができる。アルデヒドとの反応性の点で、アミン担持多孔質シリカ等のアミノ基を含む物質が、特に好ましい。これら脱臭剤或いは吸着剤は、臭気バリアー層に均一に分散させるため、通常分散平均粒径が10 μm以下であることが好まし

い。

[0130] これら脱臭剤或いは吸着剤は臭気バリアー層中に0.1乃至5重量%の量で用いることが好ましい。添加方法は、そのまま添加してもよいがマスターバッチの形で添加させることが分散性の点から好ましい。

[0131] 具体的な他の樹脂層としては、従来から公知のものは全て使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル;ポリカーボネート類;アクリルブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂);ポリアセタール樹脂;ナイロン6、ナイロン66、MXD6ナイロン、それらの共重合ナイロン等のナイロン類;ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂;アイソタクティック・ポリプロピレン;ポリスチレン等の他、低一、中一、或いは高一密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、スチレン-ブタジエン熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

[0132] 更に、多層樹脂容器に用いる生分解性樹脂としては、特にヒドロキシアリカノエート単位を主体とする飽和ポリエステル樹脂、例えばポリヒドロキシブチレート(PHB)、3-ヒドロキシブチレート(3HB)と3-ヒドロキシバリレート(3HV)とのランダムコポリマー、分岐型3-ヒドロキシブチレート(3HB)と3-ヒドロキシバリレート(3HV)とのランダムコポリマー、ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)、ポリ乳酸(PLLA)や、脂肪族ポリエステル、特にポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネート・アジペート(PBAS)を一種又は二種以上を組み合わせ好適に使用することができる。

[0133] 更に、20重量%以上の脂肪族二塩基性カルボン酸とそれ以外の芳香族二塩基性カルボン酸からなるポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート/アジペートも生分解性樹脂として用いることができる。

[0134] 積層体の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル基を主鎖又は側鎖に、1乃至700meq/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0135] 接着剤樹脂の適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン

共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合熱可塑性等の1種又は2種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時押出或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。

[0136] また、予め形成された酸素吸収性バリアー性樹脂フィルム、臭気バリアー性樹脂フィルム、及び耐湿性樹脂フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂も使用される。

[0137] 本発明のPArT樹脂は、良好な色相、低不純物含有率といった高品質且つ、極めて高重合度の樹脂であり、熔融重合した樹脂を、熔融状態のまま成形機に移送して成形できる。そのため、従来の成形機では製造し得なかった、高品質且つ、高重合度のPArT樹脂からなる、高強度、高靱性など高機械物性を有する成形体を製造出来る。その結果、回収・再利用可能な、牛乳や飲料水、酒類、ソフトドリンク等、すでに上記した種々の内容物のためのリターナブルボトルや、自動車、バイクなどの樹脂製燃料タンクとしても利用出来る。これらの用途に、上記のバリアー性を向上させるための樹脂層や無機層との複合技術を応用することも可能である。

[0138] 次に本発明で用いる好ましい重合器の一例を、図に基づき説明する。

図1は本発明の方法を達成する重合器の具体例である。PArTプレポリマーは、移送ポンプ1を介して原料供給口2より重合器10に供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したアルキレングリコールなどや、必要に応じて不活性ガス供給口6より導入した窒素等の不活性ガスなどは減圧排気口7より排出される。ポリマーは、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

[0139] 図2は不活性ガス吸収装置を使用した場合の、本発明の方法を達成する重合器の具体例である。PArTプレポリマーは、移送ポンプN1を介して原料供給口N2より不活性ガス吸収装置N10に供給され、多孔板N3を通過して不活性ガス吸収装置内部に導入され支持体N5に沿って落下する。不活性ガス吸収装置内部は減圧排気口N7によって所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーは落下しながら不活性

ガス供給口N6から導入した窒素等の不活性ガスを吸収し、排出・移送ポンプN8を介して原料供給口2から重合器10に供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したアルキレングリコールなどは減圧排気口7より排出される。ポリマーは、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

[0140] 図3および図4は、本発明の方法を達成する装置の一例を示す模式図である。図3は直接エステル化反応によって、PArTの中間体であるビス-ヒドロキシアルキルテレフタレートを得た後、該中間体を重縮合反応させてPArTプレポリマーを製造し、本発明の重合器10に供給して重合する装置の一例である。図4はエステル交換反応によって中間体を得た後、攪拌槽型重合器と横型攪拌重合器を組み合わせてPArTプレポリマーを製造し、本発明の重合器10に供給して重合する装置の一例である。

[0141] いずれの方法においても、支持体に沿って落下した樹脂は、重合器下部に落下した後、排出ポンプによって排出口より抜き出される。この際、重合器下部に溜まる量をできるだけ少なく、且つ、できるだけ一定とすることが好ましい。このようにすることで熱分解による着色や重合度低下を抑え且つ、樹脂の品位バラツキを抑えることが容易となる。溜まる量を制御する方法としては、のぞき窓より溜まっている量を監視したり、静電容量式等のレベル計を用いて溜まっている量を監視したりして、移送ポンプと排出ポンプの送液量を調整することより行うことができる。

[0142] 本発明に用いる重合器は、重合器のボトムに攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器での回転駆動部をなくすことが可能であり、高真空下でも良好にシールされた条件で重合できる。排出ポンプの回転駆動部は排出する樹脂によって覆われているため、重合器に回転駆動部がある場合に比べシール性ははるかに良好である。

本発明の方法は、重合器1基で行うことも可能であるが、2基以上で行ってもかまわない。また、1基の重合基を縦型または横型に仕切って、多段の重合器とすることも可能である。

[0143] 本発明において、PArTプレポリマーから目的とする高重合度のPArTまで分子量

を高めていく工程を、全て多孔板の孔から支持体に沿わせて落下させながら重合させる方法で行うことも可能である。他の重合方法、例えば攪拌槽型重合器、横型攪拌重合器等と組み合わせて行うことがより好ましい。

- [0144] 横型攪拌重合器としては、スクリュータイプ、独立翼タイプ、一軸タイプ、二軸タイプ等、例えば「反応工学会研究レポート:リアクティブプロセッシングPart2」(高分子学会;1992)第4章記載の重合器などが挙げられる。

また、攪拌槽型重合器としては、例えば化学装置便覧(化学工学協会編;1989年)11章等に記載された攪拌槽のいずれも使用することができる。槽の形状に特に制限はなく、通常、縦型や横型の円筒型が用いられる。また、攪拌翼の形状にも特に制限はなく、パドル型、アンカー型、タービン型、スクリュー型、リボン型、ダブル翼型等が用いられる。

- [0145] 原料よりプレポリマーを製造するまでの工程は、バッチ式で行うことも、連続式に行うこともできる。バッチ式に行う場合は、原料や反応物を全量反応器に供給して所定時間反応させた後、反応物の全量を次の反応器に全量移送することでできる。一方、連続式に行う場合は、各反応器へ原料や反応物の連続的に供給し、反応物を連続的に排出することで行うことでできる。均一な品位のPETを大量に製造する場合は連続式に行うことが好ましい。

本発明に用いる重合器の材質には特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、ガラスライニング等から選ばれる。

- [0146] 次に、PArT樹脂およびその成形品を製造する際の、好ましい組み合わせの態様を図5及び図6に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

図5は本発明で用いる重合器及び成形機の一例を示す模式図である。PArTプレポリマーは、移送ポンプ1を介して原料供給口2より重合器に供給され、多孔板3を通過して重合器10内部に導入され支持体5に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したアルキレングリコールなどや、必要に応じて不活性ガス供給口6から導入した窒素等の不活性ガスなどは減圧排気口7から排出される。ポリマーは、排出ポンプ8により連続的に排出された後、移送配管及び分配機I1によって成形機A〜C(I2〜4)に供給されて成形される。成形

機は3台以上接続することも可能である。移送ポンプ、重合器、排出ポンプ、移送配管及び分配器などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

[0147] 図6は本発明で用いる不活性ガス吸収装置、重合器及び成形機の一例を示す模式図である。

[0148] いずれの方法においても、重合した樹脂は重合器下部に落下した後、排出ポンプ8により重合器10より排出された後、移送配管及び分配機I1によって成形機A〜C(I2〜I4)に供給されて成形される。

この際、落下した樹脂が重合器下部に溜まる量はできるだけ少なく、且つ、できるだけ一定とすることが好ましい。こうすることにより、熱分解による着色や重合度低下を抑え、且つ、樹脂の品位バラツキを抑えることが容易となる。溜まる量の制御は、のぞき窓4より溜まっている量を監視したり、静電容量式等のレベル計を用いて溜まっている量を監視したりしながら、移送ポンプ1と排出ポンプ8の送液量を調整することにより可能である。

[0149] 重合した樹脂を成形機に移送する方法は、特に限定されるものではないが、ギアポンプ、押出機などが挙げられる。また、成形機への移送は連続的に行う場合も間欠的に行う場合も含むが、いずれの場合も前記した時間以内に移送及び成形を行う必要がある。間欠的に移送する場合は、重合器からの排出を間欠的に行うこともできる。図5に示したように、重合器からの樹脂排出は連続的に行い、重合器と成形機の間には移送配管及び分配機I1を設置して2台以上(図では3台、さらに3台以上も可能)準備した成形機に順次切り替えて間欠的に移送することがさらに好ましい。この他に、公知の装置、例えばリザーバーとピストンとから構成される装置を設置したり、アキュムレーターと呼ばれる一時的に樹脂を貯める機器を設置したりするのも好ましい方法である。

[0150] 本発明で成形機とは、溶融状態の樹脂を特定の形状にする装置であり、例えば押出成形機や射出成形機、ブロー成型器などが挙げられる。成形機で成形されるものとしてはボトル及びボトルのプリフォームや、フィルム、シート、チューブ、棒、繊維、様々な形状の射出成形体等が挙げられる。本発明はこれらのうち、特に飲料用ボトルのプリフォームを製造するのに適している。飲料用ボトルは優れた強度、透明性ととも

に、PETの場合のアセトアルデヒドを代表とする、内容物の味や匂いに悪影響を及ぼす低分子量の揮発性不純物を低減させて、且つ、高い生産性にて低コストで製造できることが強く望まれているためである。

[0151] 本発明を実施例に基づいて説明する。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

(1) 極限粘度 $[\eta]$

極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール中での比粘度 η_{sp} と濃度C(g/100ミリリットル)の比 η_{sp}/C を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

[0152] (2) 結晶融点

結晶融点はPerkin Elmer社製Pyris 1 DSC(入力補償型示差熱量計)を用いて、下記の条件にて測定し、結晶の融解に由来する吸熱ピークのピーク値を結晶融点とした。ピーク値は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

測定温度 : 0~300℃

昇温速度 : 10℃/分

[0153] (3) カルボキシル末端基濃度

試料1gをベンジルアルコール25mlに溶解し、その後、クロロホルム25mlを加えた後、1/50Nの水酸化カリウムベンジルアルコール溶液で滴定を行い、滴定値VA(ml)とPETが無い場合のブランク値V0より、以下の式に従って求めた。

$$\text{カルボキシル末端基濃度 (meq/kg)} = (VA - V0) \times 20$$

[0154] (4) 樹脂の色相(L*値、b*値)

樹脂を150℃にて60分間熱処理して、結晶化させた後、スガ試験機(株)社製カラーコンピュータを用いてJIS Z8729に準拠した方法で評価した。

[0155] (5) 溶液として評価した、樹脂の色調(L値、b値)

試料1.5gをHFIP(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)10gに溶解させ、島津製作所製UV-2500PC(紫外-可視分光光度計)を用いて透過法で分

析し、付属の解析ソフトを用いてJIS Z8730に準拠した方法で評価した。

[0156] (6) アセトアルデヒド含有率1 (溶解-再沈殿抽出法)

試料1gを細かくカットし、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール10mlに入れ、超音波を掛けて溶解した。該溶液に水10mlを加えてポリマー成分を再沈し、上澄み液中のアセトアルデヒドをガスクロマトグラフ/質量分析器にて下記条件で分析した。

カラム : VOCOL (60m×0.25mmφ×膜厚1.5μm)

温度条件 : 35℃で10分間保持その後100℃まで5℃/分で昇温、その後100-220℃まで20℃/分で昇温。

注入口温度: 220℃

注入法 : スプリット法(スプリット比=1:30)、1.0μl注入

測定法 : SIM法

モニターイオン: m/z=29、43、44

[0157] (7) 不純物含有量、アセトアルデヒド含有率2 (水抽出法)

試料を細かくカットし、SPEX社製6700フリーザーミル(凍結粉碎機)を用いて液体窒素で冷却下3-10分間凍結粉碎し、850-1000μmの粒度の粉末に調整した。該粉末1gを水2mlとともにガラスアンプル管中に入れて窒素置換して封管し、130℃、90分間加熱してアセトアルデヒド等の不純物を抽出した。アンプルを冷却後に開封し島津製作所(株)製GC-14B(ガスクロマトグラフ)にて下記条件で分析した。

カラム : VOCOL (60m×0.25mmφ×膜厚1.5μm)

温度条件 : 35℃で10分間保持その後100℃まで5℃/分で昇温、その後100-220℃まで20℃/分で昇温。

注入口温度: 220℃

注入法 : スプリット法(スプリット比=1:30)、1.5μl注入

測定法 : FID法

[0158] (8) 分子量分布

試料を溶離液1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(トリフルオロ酢酸ナトリウム塩5mmol/lを溶解)に1.0mg/mlの濃度で溶解し、東ソー社製HLC

ー8020GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ)を用いて下記条件で分析し、付属の解析ソフトを用いて評価した。

カラム : Shodex社製HFIP-606M+HFIP-603

カラム温度: 40℃

注入量 : 30 μ l

測定法 : RI検出器、PMMA換算

[0159] (9)オリゴマー含有量

試料1gを1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール10gと、クロロホルム5gの混合液に完全に溶解した後、この溶液にさらにクロロホルム15gを加え希釈した。希釈した溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、これにテトラヒドロフラン100gを滴下して試料を再沈殿させた。これをろ過して沈殿物を除いた溶液からさらにエバポレータ装置で溶媒を留去し、その残渣としてオリゴマーを回収し重量測定した。

[0160] (10)結晶化速度

結晶化速度はPerkin Elmer社製Pyris 1 DSC (入力補償型示差熱量計)を用いて、下記の条件にて測定し、工程(III)開始時間から、結晶化に由来する発熱ピーク時間までの所要時間を結晶化速度の指標とした。ピーク時間は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

(I) 試料を300℃で2分間保持;

(II) 300℃から225℃まで100℃/分で降温;

(III) 225℃のままで30分間保持(結晶化)。

[0161] なお、各実施例において用いられているプレポリマーの特性を表1に、そして、重合器の支持体の形状を表2にそれぞれ示した。

[0162] [実施例1]

図1に示す装置を用いて、極限粘度 $[\eta]$ が0.45dl/g、カルボキシル末端基濃度が30meq/kg、結晶融点が260℃のPETプレポリマーを移送ポンプ1により原料供給口2より重合器10に供給し、280℃の熔融状態にて多孔板3の孔より各孔当たり10g/分の量にて吐出させた後、吐出温度と同じ雰囲気温度にて支持体に沿わせながら65Paの減圧度にて重合させ、排出ポンプ8によって排出口9より抜き出してPET

を得た。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が25mm間隔で直線状に4個配列されたものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ100mmのワイヤーを15mm間隔で取り付けた格子状のものを用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。重合器底部にポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら排出ポンプを運転した。プレポリマーには0.04重量%の三酸化ニアンチモンと、リン元素の重量割合として100ppmのトリメチルフォスフェートを添加して製造したものを用いた。重合結果を表6に示す。この時の滞留時間は60分であった。なお、滞留時間は重合器内部にあるポリマー量を供給量によって除した値を用いている。重合の際に多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面や壁面等の汚染は極めて少ない一方、落下する樹脂は多量の泡を含んでおり、支持体の縦方向のワイヤーを包み込みつつ、泡玉状になって支持体を転げ落ちる挙動が観察された。このとき覗き窓から落下する樹脂をビデオ撮影し、3分間隔の静止画像5枚から縦方向のワイヤーを中心とする樹脂流れの平均半径を計算したところ1.05cmであり、これから $S_1 = 21100\text{cm}^2$ と計算される。一方、支持体の全表面積が 5357cm^2 であることから、 S_1/S_2 の値は3.9である。

得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、溶解-再沈殿抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が25ppmに低減された、均質な高品質PETであった。

尚、アセトアルデヒド含有量を水抽出法で再評価したところ、40ppmであった。これは、溶解-再沈殿抽出法の場合、水を加えて再沈殿させたときの発熱によってアセトアルデヒドの一部が揮散したこと及び、沈殿した樹脂にアセトアルデヒドの一部が吸着されたためと考えられる。

[0163] [実施例2および3]

表6に示した条件以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。実施例2および3のいずれの場合も、重合の際に多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、落下する樹脂は多量の泡を含んでいた。得られたポリマーは高い重合度、良好

な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

[0164] [比較例1〜4]

表6に示した条件以外は実施例1と同様にして重合を行った。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。比較例1の場合は、吐出温度が高すぎたために激しい発泡による口金面及び壁面の汚染が見られ、得られたポリマーも黄色く着色し、且つ、色調にムラのあるものであった。

比較例2の場合は、吐出温度を低く設定しすぎたために、プレポリマーが固まってしまい、多孔板の孔より吐出することができなかった。

比較例3の場合は、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.18dl/gと低すぎたために多孔板より吐出したポリマーが激しく発泡し、口金面や重合器壁面が激しく汚染された。落下するポリマーは多量の泡を含んでおらず、得られたポリマーには黒色の異物(熱劣化物)が数多く混入していた。また、重合度も低かった。

比較例4の場合は、重合器内を常圧としたため、落下するポリマーは多量の泡を含んでおらず、重合度の増加は上がるどころか、熱分解により低下してしまった。

[0165] [比較例5]

多孔板3としては10個の孔が円形に配置されたものを用い、支持体としては内径15cm、長さ8mのパイプ(表2に記載の支持体5)を設置し、孔から出たプレポリマーがパイプ内壁に沿って落下するようにした以外、実施例1と同様にして重合を行った。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。のぞき窓4から、パイプの下端から落下するポリマー流を観察したが、多量の泡を含んではいなかった。得られたポリマーには色むらがあり、また重合度も低かった。パイプを外して内部を観察すると、片流れの跡(ポリマーが黄色く変色した筋状の跡)が認められた。

[0166] [実施例4〜6]

4個の孔が格子状に配列された多孔板より各孔当たり23g/分のプレポリマーを吐出し、後述する形状の支持体を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。支持体は、実施例4では直径3mmのワイヤーが垂直方向に30mm、水平方向に50mmの間隔で組み合わされた立体格子状のものを、実施例5では線径3mm、長さ50mm、曲率20mm ϕ の楕円物が連なったチェーン状のものを、実施例6では直径5

mmの丸断面をしたワイヤー状のもの(それぞれ表2に記載の支持体2〜4)を用いた。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。いずれの場合も多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なかった。落下する樹脂は多量の泡を含んでおり、得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。これらのうち、立体格子状やチェーン状のように、ポリマーの落下を邪魔する構造体のある支持体の方が、同じ条件では高い重合度のポリマーを得ることができた。

[0167] [実施例7]

図3の装置を用いて、原料としてテレフタル酸とEGを用いて、連続重合法により平均して1時間当たり2.4kgのPETを重合した。エステル化反応器及び第一、第二攪拌槽型重合器にはパドル状攪拌翼を有した縦型攪拌重合反応器を用い、最終重合器には実施例1と同じものを用いた。

[0168] 重合は、1:1.2のモル比のテレフタル酸とEGのスラリー状の混合物をエステル化反応器に連続投入し、表3及び表6の条件にて行いPETを得た。この際、第一攪拌型重合器に得られるポリマーに対して0.04重量%の三酸化二アンチモンと20ppmのトリメチルフォスフェート(リン元素換算)と0.05重量%のペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]とを連続添加した。なお、三酸化二アンチモン、トリメチルフォスフェート及びペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]はそれぞれ濃度が2重量%のEG溶液として添加した。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。最終重合器に供給したプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー5)は本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、落下する樹脂は多量の泡を含んでいた。得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

[0169] [実施例8]

図4の装置を用いて、原料としてDMTとEGを用いて、連続重合法により平均して1時間当たり2.4kgのPETを重合した。第一、第二エステル交換化反応器にはタービ

ン状攪拌翼を有した縦型重合反応器を用い、第一攪拌槽型重合器にはパドル状攪拌翼を有した縦型攪拌重合反応器を用い、次に一軸のディスク状攪拌翼を有した横型攪拌重合器を用い、最終重合器には実施例1と同じものを用いた。

- [0170] 重合は、1:2のモル比のDMTと、DMTに対して0.05重量%となるように酢酸マンガンを添加したEG溶液をエステル化反応器に連続投入し、表4及び表6の条件にて重合を行いポリマーを得た。この際、第二エステル交換反応器と第一攪拌型重合器の間の配管から得られるポリマーに対して100ppmのトリメチルフォスフェート(リン元素換算)と、0.04重量%の三酸化二アンチモンを連続添加した。なお、三酸化二アンチモンとトリメチルフォスフェートはそれぞれ濃度が2重量%のEG溶液として添加した。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。最終重合器に供給したプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー6)は本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、落下する樹脂は多量の泡を含んでいた。得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

[0171] [実施例9]

重合器10の不活性ガス供給口6より、表6に示した量の窒素を導入した以外は、実施例8と同様にして表4及び表6の条件にて重合を行いポリマーを得た。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。

最終重合器に供給したプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー6)は本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なく、落下する樹脂は多量の泡を含んでいた。得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

[0172] [比較例6]

重合ポリマー量を1時間当たり1.2kgに下げ、重合器10を用いない以外は、実施例8と同様にして図4に示した装置を用いて、表5及び表6の条件にて重合を行いポリマーを得た。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。得られたポリマーは重合度をあまり高くできず、黄色みを帯び、アセトアルデヒド含有量の多いものであった。

尚、表6のアセトアルデヒド含有量の結果は、溶解-再沈殿抽出法により評価したものであるが、これを水抽出法で再評価したところ、92ppmであった。

[0173] [実施例10]

不活性ガス吸収装置を用いて重合器内に不活性ガスを導入する図2に示す重合装置を用いたこと、及び表6に示した条件以外は、実施例1と同様にして重合を行った。不活性ガス吸収装置の多孔板には直径1mmの孔が格子状に9個配列され、支持体は直径5mm、長さ3mの円形断面をしたステンレススチール製のワイヤー状のもの(表2に記載された支持体6)を用いた。支持体は多孔板の孔一つに対して一つ取り付け付けた。吸収装置内部には0.11MPaとなるように窒素ガスを供給し、支持体に沿って落下するプレポリマーに窒素を吸収及び含有させた。吸収装置底部にはポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら移送ポンプを運転した。この時吸収装置より移送されるポリマー中には微小の泡が存在した。また、吸収装置への窒素ガスの供給を停止してガスの圧力変化を調べたところ、ポリマー1g当たり0.5mgのガスに相当する圧力変化が見られた。この量がプレポリマーに吸収及び含有された窒素ガスの量と考えられ、全量が重合器内に導入されるものとして重合器内への窒素導入量を求めた。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。この時、下部のぞき窓から観察したところ落下ポリマーは泡を多量に含んだ発泡状態であった。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なかった。得られたポリマーは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質PETであった。

[0174] [実施例11]

図4の装置の第二エステル交換反応器に、得られるポリマーに対して10重量%となるように平均分子量2000のポリエチレングリコールを添加した以外は、実施例8と同様にして重合を行った。重合条件と得られた樹脂の特性を表6に示す。最終重合器に供給したプレポリマーは本発明の範囲内のものであり、多孔板より吐出したプレポリマーの激しい発泡、及びこれによる口金面等の汚染は極めて少なかった。落下ポリマーは泡を多量に含んだ発泡状態であり、得られたポリマーは高い重合度、良好な

色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少なく、均質な高品質共重合PETであった。

[0175] [実施例12]

図5に示す装置を用いて、極限粘度 $[\eta]$ が0.45dl/g、結晶融点が260℃のPETプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー1)を移送ポンプ1により原料供給口2より重合器10に供給し、280℃の熔融状態にて多孔板3の孔より各孔当たり20g/分の量にて吐出させた。続いて、該プレポリマーを吐出温度と同じ雰囲気温度にて支持体に沿わせながら65Paの減圧度にて重合させ、排出ポンプ8によって排出した後、移送配管及び分配機I1を通して射出成型機に供給して厚み3mm、一辺130mmの平板を射出成形した。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が25mm間隔で直線状に4個配列されたものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ100mmのワイヤーを15mm間隔で取り付けた金網状のもの(表2に記載された支持体1)を用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。重合器底部にポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら排出ポンプを運転した。プレポリマーには0.04重量%の三酸化二アンチモンと100ppmのトリメチルフォスフェート(リン元素換算)を添加して製造したものを用いた。

[0176] また、ここでは成形機として日精樹脂(株)製PS40Eを1台のみ用い、他の成形機は設置せずにポリマーを排出させた。重合器中でプレポリマーは適度に発泡し、多量の泡を含んでいた。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0177] [実施例13]

表7に示した条件以外は実施例12と同様にして重合及び成形を行った。重合器中でプレポリマーは適度に発泡し、多量の泡を含んでいた。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0178] [比較例7〜9]

表7に示した条件以外は実施例12と同様にして重合及び成形を行った。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。比較例7の場合は、成形機の温度が高すぎたために成形体が黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。比較例8の場合は、移送配管を結晶融点より20℃低い210℃に設定したために、ポリマーが固まり、移送を円滑に行うことができず、成形品を得ることができなかった。比較例9は移送配管を太くしたため成形までの時間が80分と長くなりすぎ、成形体が黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。

[0179] [実施例14、15]

支持体として、実施例14では直径3mmのワイヤーが縦方向に30mm、横方向に50mmの間隔で組み合わされた立体格子状のもの(表2に記載された支持体2)を、実施例15では線径3mm、長さ50mm、曲率20mm ϕ の楕円物が連なったチェーン状のもの(表2に記載された支持体3)を用いた以外は実施例12と同様にして重合及び成形を行った。重合器中でプレポリマーは適度に発泡し、多量の泡を含んでいた。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0180] [実施例16]

平板の代わりにボトル用のプリフォームを成形した以外は実施例12と同様にして重合及び成形を行った。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡し、多量の泡を含んでいた。得られたプリフォームは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0181] [比較例10]

重合器としてディスク型の攪拌翼を有した横型二軸重合器(支持体を持たない)を用いた以外は、実施例12と同様にして重合及び成形を行った。なお、ここで重合には2時間を要した。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。

[0182] [実施例17]

重合器10のガス供給口6より、プレポリマー1gに対して4gの窒素を導入した以外は、実施例12と同様にして重合及び成形を行った。重合器中でプレポリマーはかなり発泡していた。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0183] [実施例18]

不活性ガス吸収装置を用いて重合器内に不活性ガスを導入する図6に示す重合装置を用いたこと、及び表7に示した条件以外は、実施例12と同様にして重合を行った。不活性ガス吸収装置の多孔板には直径1mmの孔が格子状に9個配列され、支持体は直径5mm、長さ3mの円形断面をしたステンレススチール製のワイヤー状のもの(表2に記載された支持体6)を用いた。支持体は多孔板の孔一つに対して一つ取り付けられた。吸収装置内部には0.11MPaとなるように窒素ガスを供給し、支持体に沿って落下するプレポリマーに窒素を吸収及び／又は含有させた。吸収装置底部にはポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら移送ポンプを運転した。この時吸収装置より移送されるポリマー中には微小の泡が存在した。また、吸収装置への窒素ガスの供給を停止してガスの圧力変化を調べたところ、ポリマー1g当たり0.5mgのガスに相当する圧力変化が見られた。この量がプレポリマーに吸収及び含有された窒素ガスの量と考えられ、全量が重合器内に導入されるものとして重合器内への窒素導入量を求めた。重合器中でプレポリマーはかなり発泡していた。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が低減された、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0184] [実施例19]

プレポリマーとして極限粘度 $[\eta]$ が0.55dl/g、結晶融点が230℃のPTT(表1に記載されたプレポリマー8)を用い、射出成形機の代わりに25mmφの一軸押出機及びTダイ、25℃に冷却されたステンレススチール製のロールを用いて厚さ200μmのフィルムを得た。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られたフィルム

は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアクロレイン含有量が少ない、高重合度、高品質PTTフィルムであった。

[0185] [実施例20]

プレポリマーとして極限粘度 $[\eta]$ が0.50dl/g、結晶融点が228℃のPBT(表1に記載されたプレポリマー9)を用い、Tダイの代わりに口径1mm ϕ の孔が10個開いた紡口を用い、水浴、引き取りロールを用いてモノフィラメントを得た。重合及び成形条件と成形体の特性を表7に示す。得られたフィラメントは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したテトラヒドロフランが検出されない、高重合度、高品質PBTフィラメントであった。

[0186] [実施例21]

図5に示す装置を用いて、極限粘度 $[\eta]$ が0.56dl/g、結晶融点が256℃の、0.16mol/kgのジエチレングリコール成分を含有するPETプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー10)を、270℃の熔融状態にて、移送ポンプ1により原料供給口2から重合器10に供給し、多孔板3の孔から1.4kg/hの供給量にて吐出させ、雰囲気温度255℃にて支持体に沿わせて落下させながら50Paの減圧度にて重合を行った。

多孔板の厚みは50mmであり、直径1mmの貫通孔を4個、15mm間隔で直線状に4個配列させたものを用いた。支持体はステンレススチール製の直径2mm、長さ8.7mのワイヤーであり、各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ45mmのワイヤーを25mm間隔で取り付けた金網状構造のもの(表2に記載された支持体7)を用いた。重合器中でプレポリマーは適度に発泡しながら落下しており、多量の泡を含んでいた。滞留時間は70分間であった。滞留時間は重合器内部にある樹脂量を供給量によって除した値で評価した。重合器底部に到達した樹脂は底部にほとんど溜まらないように、のぞき窓から監視しながら排出ポンプ8によって排出した。排出ポンプ8によって排出された樹脂は水浴で冷却し、ストランドカッターにて造粒した。重合条件と樹脂の特性を表8に示す。高い重合度、良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が少ない、高品質なPET樹脂が得られた。

得られたPET樹脂のストランドペレットを260℃で乾燥後、2軸延伸ブロー成形機（青木固研究所製SBIII-100H-15）を用いて、ボトル成形を行った。成形条件は成形温度280℃、射出時間7秒、冷却3秒、サイクル18秒でプリフォーム成型から中空体成型まで続けて行った。成形条件とプリフォーム及び中空体の特性を表9に示す。得られた成型体は良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が極めて少ない、高品質なPET中空体であった。

[0187] [実施例22]

表8に示した条件以外は実施例21と同様にして重合を行った。重合条件と樹脂の特性を表8に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡しており、多量の泡を含んでいた。得られた樹脂は良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が極めて少ない、高品質なPET樹脂が得られた。

[0188] [実施例23]

表8及び表9に示した条件以外は実施例21と同様にして重合及び成形を行った。重合器10の不活性ガス供給口6より、表8に示した量の窒素を導入した。重合条件と樹脂の特性を表8に、及び成形条件とプリフォーム及び中空体の特性を表9に示す。重合器中に窒素を導入したことにより、重合器中でプレポリマーはより高度に発泡しており、ボトル成形に適した高い重合度、良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が少ない、高品質なPET樹脂が得られた。

また、得られた成型体は良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が固相重合PETから製造した成型体に比べはるかに少ない、高品質なPET中空体であった。

[0189] [実施例24～26]

表8に示した条件、及び多孔板と支持体の構造以外は実施例21と同様にして重合を行った。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が10mm間隔で直線状に7個配列されたものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8.7mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ60mmのワイヤーを40mm間隔で取り付けた金網状のもの（表2に記載された支持体8）を用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。重合条件と樹脂の特性

を表8に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡しており、多量の泡を含んでいた。良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が少ない、高品質なPET樹脂が得られた。

尚、実施例24では、重合を140時間連続して実施し、この間安定して運転できることを確認した。運転期間中、PET樹脂の極限粘度 $[\eta]$ の変動は $\pm 0.02 \text{ dl/g}$ 以下であった。

[0190] [実施例27]

図5に示す装置を用いて、極限粘度 $[\eta]$ が 0.49 dl/g 、結晶融点が 255°C のPETプレポリマー(表1に記載されたプレポリマー13;原料のジメチルテレフタレートに対して、2mol%のジメチルイソフタレートを共重合させた、重縮合触媒としては0.04重量%の三酸化二アンチモンと、100ppmのトリメチルフォスフェート(リン元素換算)を添加して製造した共重合PETプレポリマー)を移送ポンプ1により原料供給口2より重合器10に供給し、 270°C の熔融状態にて多孔板3の孔より 6 kg/hr の量にて吐出させた後、雰囲気温度 255°C にて支持体に沿わせながら50Paの減圧度にて重合させ、排出ポンプ8によって排出した後、移送配管及び分配機I1を通して射出成型機に供給してプリフォームを射出成形した。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が10mm間隔で直線状に7個配列された列を、70mm間隔で平行に2列配列した、14個の孔を有するものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8.7mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ60mmのワイヤーを70mm間隔で取り付けした金網状のもの(表2に記載された支持体9)を用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。

重合器底部にポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら排出ポンプを運転した。また、ここでは成形機として2軸延伸ブロー成形機(青木固研究所製SBIII-100H-15)を1台のみ用い、他の成形機は設置せずに過剰なポリマーは分配機から排出させた。成形条件は成形温度 280°C 、射出時間7秒、冷却3秒、サイクル18秒でプリフォーム成型から中空体成型まで続けて行った。また、分配機から排出されたポリマーも水浴で冷却し、ストランドカッターにて造粒し採取した。重合器中でプレポリマーは適度に発泡し、多量の泡を含んでいた。重合条件と樹脂の特

性を表8に、及び成形条件とプリフォーム及び中空体の特性を表9に示す。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質PET成形体であった。

[0191] [実施例28〜29]

表8及び表9に示した条件以外は実施例27と同様にして重合及び成形を行った。重合条件と樹脂の特性を表8に、及び成形条件とプリフォーム及び中空体の特性を表9に示す。重合器中でプレポリマーは高度に発泡しており、多量の泡を含んでいた。ボトル成形に適した高い重合度、良好な色調を有し、且つ水抽出法により評価したアセトアルデヒド含有量が少ない、高品質なPET樹脂が得られた。また、得られた成形体は良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が固相重合PETから製造した成形体に比べはるかに少ない、高品質なPET中空体であった。実施例29では重合レートを高めることによって、移送配管での滞留時間を短縮したものであって、成形体のアセトアルデヒド含有量のさらなる低減の可能性も示唆された。

[0192] [比較例11〜13]

表8に示した条件以外は実施例21と同様にして重合を行った。重合物について、成形可能なもの(比較例11及び13)は実施例21と同様にして成形を行った。重合条件と樹脂の特性を表8に示す。比較例11では重合器の温度が高すぎたために多孔板より吐出したポリマーが激しく発泡し、口金面や重合器壁面が汚染された。重合物は黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。成形体は着色が著しく、アセトアルデヒド含有率が多く、飲料水の容器などの目的には不向きなものであった。比較例12では、プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が低すぎたために多孔板より吐出したポリマーが激しく発泡し、口金面や重合器壁面が激しく汚染された。得られたポリマーには黒色の異物(熱劣化物)が数多く混入していた。また、重合度も低かった。比較例13では、支持体を重合器10から取り外して、多孔板3からプレポリマーをストランド状にして落下させた。多孔板より吐出したポリマーの発泡によってストランドがしばしば切断され、口金面や重合器壁面が激しく汚染された。得られたポリマーには黒色の異物(熱劣化物)が数多く混入していた。成形体は着色が著しく、黒色の異物が混入しており、飲料水の容器などの目的には不向きなものであった。

[0193] [比較例14]

ボトル用の市販固相重合PET(三井化学(株)製 J135)の樹脂特性、及びこれを実施例21と同様にして成形を行った成形体の特性を評価した。樹脂の特性を表8に、及び成形条件とプリフォーム及び中空体の特性を表9に示す。プリフォームを成形した際にアセトアルデヒド含有率の著しい増大が認められた。固相重合PETから製造されたボトルであっても、飲料水の容器などの目的には内容物の風味を損なうアセトアルデヒドの含有率の低減技術が要求されている。

また、成形前の樹脂の M_w/M_n が2.4であったのに対し、その成形体の樹脂の M_w/M_n は2.0に変化していた。これは、固相重合PETのペレット表層部等の、局所的に高分子量化されたポリマーが成形時にエステル交換反応等によって、分子量が均等化されたものと考えられる。しかしながらこのようなエステル交換反応等はペレットの保管条件および溶融加工前の乾燥条件や、溶融温度等の溶融加工条件によって、種々異なる度合いで進行するために製造直後のペレットの重合度と、溶融加工の途中および溶融加工製品の樹脂の重合度の変動し易く、溶融加工製品の設計が困難になったり、品質が変動したりする問題があった。

[0194] [実施例30]

実施例24によって製造された、極限粘度 $[\eta]=0.81$ のPET樹脂と、実施例24の原料として用いたプレポリマー10(溶融重合法で製造、極限粘度 $[\eta]=0.56$)と、プレポリマー10を固相重合することで製造された極限粘度 $[\eta]=0.81$ のPET樹脂について、それぞれオリゴマー含有量と結晶化速度の評価を行った。それらの結果を表10に示す。固相重合PET樹脂に比べ、実施例24のPET樹脂の結晶化時間は大幅に短くできることが確認された。

[0195] [表1]

	プレポリマーの特性			
	種類	極限粘度 (dl/g)	COOH (meq/kg)	結晶融点 (°C)
プレポリマー-1	PET	0.45	30	260
プレポリマー-2	PET	0.60	40	259
プレポリマー-3	PET	0.45	30	261
プレポリマー-4	PET	0.18	5	260
プレポリマー-5	PET	0.40	50	257
プレポリマー-6	PET	0.60	40	260
プレポリマー-7	PET	0.45	30	256
プレポリマー-8	PTT	0.55	54	230
プレポリマー-9	PBT	0.50	61	228
プレポリマー-10	PET	0.56	39	256
プレポリマー-11	PET	0.44	43	256
プレポリマー-12	PET	0.49	42	256
プレポリマー-13	PET	0.49	40	255

COOH: プレポリマーのカルボキシル末端基濃度 (meq/kgポリマー)。

[0196] [表2]

	支持体形状	縦				横			
		線径 (mm)	長さ (m)	本数 (本)	配置間隔 (mm)	線径 (mm)	長さ (mm)	配置間隔 (mm)	
支持体1	格子	2	8.0	4	25	2	100	15	
支持体2	格子	3	8.0	4	50×50	3	30	30	
支持体3	フィッシュ	3	8.0	4	50×50	—	—	—	
支持体4	ワイヤー	5	8.0	4	50×50	—	—	—	
支持体5	パイプ(内径15cm)	—	8.0	1	—	—	—	—	
支持体6	ワイヤー	5	3.0	9	50×50	—	—	—	
支持体7	格子	2	8.7	4	15	2	45	25	
支持体8	格子	2	8.7	7	10	2	60	40	
支持体9	格子	2	8.7	14	10×70	2	60	70	

[0197] [表3]

	温度 (℃)	滞留時間 (分)	真空度 (Pa)	極限粘度 (dl/g)
エステル化反応器	260	180	常圧	—
第一攪拌槽型重合器	280	60	20000	0.15
第二攪拌槽型重合器	285	60	300	0.40

[0198] [表4]

	温度 (°C)	滞留時間 (分)	真空度 (Pa)	極限粘度 (dl/g)
第一エステル交換反応器	190	120	常圧	—
第二エステル交換反応器	230	120	常圧	—
第一攪拌槽型重合器	280	60	10000	0.15
横型攪拌重合器	285	60	100	0.60

[0199] [表5]

	温度 (°C)	滞留時間 (分)	真空度 (Pa)	極限粘度 (dl/g)
第一エステル交換反応器	190	120	常圧	—
第二エステル交換反応器	230	120	常圧	—
第一攪拌槽型重合器	280	120	10000	0.25
横型攪拌重合器	285	120	50	0.70

[0200] [表6]

	重合条件										樹脂の特性			
	プレポリマー	支持体 構造	重合レート (kg/h)	温度 (℃)	圧力 (Pa)	窒素 (mg/g)	発泡 状態	汚れ 状態	AA含有率1 (ppm)	色相		極限粘度 (dl/g)	Mw/Mn	
										b*値	L*値			
実施例1	プレポリマー-1	支持体1	2.4	285	65	0	○	○	25	5	80	0.85	2.0	
実施例2	プレポリマー-2	支持体1	2.4	285	65	0	○	○	30	8	83	0.95	2.0	
実施例3	プレポリマー-3	支持体1	2.4	275	65	0	○	○	20	3	81	0.80	2.0	
実施例4	プレポリマー-1	支持体2	5.5	285	65	0	○	○	25	6	82	0.88	2.0	
実施例5	プレポリマー-1	支持体3	5.5	285	65	0	○	○	25	4	78	0.89	2.0	
実施例6	プレポリマー-1	支持体4	5.5	285	65	0	○	○	25	2	75	0.75	2.0	
実施例7	プレポリマー-5	支持体1	2.4	285	65	0	○	○	35	8	80	0.80	2.0	
実施例8	プレポリマー-6	支持体1	2.4	285	65	0	○	○	30	5	78	0.98	2.0	
実施例9	プレポリマー-6	支持体1	2.4	285	100	5	○	○	25	7	85	1.08	2.0	
実施例10	プレポリマー-1	支持体6	2.4	285	65	0.5	○	○	25	5	82	0.88	2.0	
実施例11	プレポリマー-7	支持体1	2.4	285	65	0	○	○	30	8	85	0.83	2.0	
比較例1	プレポリマー-1	支持体1	2.4	340	65	0	×	×	70	不均一	不均一	0.50	2.1	
比較例2	プレポリマー-1	支持体1	2.4	245	65	0	—	—	—	—	—	—	—	
比較例3	プレポリマー-4	支持体1	2.4	285	65	0	×	×	25	不均一	不均一	0.23	2.2	
比較例4	プレポリマー-1	支持体1	2.4	285	常圧	0	なし	○	80	14	85	0.41	2.1	
比較例5	プレポリマー-1	支持体5	2.4	285	65	0	なし	×	63	10	73	0.55	2.3	
比較例6	—	—	—	—	—	—	—	—	75	15	80	0.70	2	

COOH: ポリマーのカルボキシル末端基濃度 (meq/kgポリマー)。
窒素: プレポリマーに吸収及び/又は含有させた窒素の重量 (mg/gポリマー)。
発泡状態: ○=プレポリマーの発泡は激しくなく、しかも発泡状態が継続された状態。 ×=発泡が激しくおこり、口金面や壁面にプレポリマーが付着する状態。
なし=発泡の頻度が低く、発泡状態が継続されない状態。
汚れ状態: ○=口金面や壁面に汚れが見られない状態。 ×=口金面や壁面に汚れが見られる状態。
AA含有率1: 溶解-再沈殿抽出法により評価したアセトアルデヒドの含有量 (ppm)。

[0201] [表7]

	重合条件						成形条件			成形体の特性				
	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ	支持体 構造	重合ﾚｰﾄ (kg/h)	温度 (℃)	圧力 (Pa)	窒素 (mg/g)	発泡 状態	汚れ 状態	種類	成形温度 (℃)	成形までの時間 (分)	色相 (b*値)	極限粘度 (dl/g)	不純物含有率 (ppm)
実施例12	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	0	○	○	平板	280	15	2	0.85	8
実施例13	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	295	65	0	○	○	平板	295	15	7	0.88	23
実施例14	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体2	4.8	280	65	0	○	○	平板	280	15	3	0.95	12
実施例15	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体3	4.8	280	65	0	○	○	平板	280	15	1	0.90	7
実施例16	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	0	○	○	ﾌﾘﾌｵｰﾑ	280	15	2	0.85	10
実施例17	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	4	○	○	平板	280	15	4	1.00	10
実施例18	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体6	4.8	280	65	0.5	○	○	平板	280	15	3	0.90	9
実施例19	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-8	支持体1	4.8	245	65	0	○	○	ﾌｪｲﾙﾑ	250	10	8	1.30	15
実施例20	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-9	支持体1	4.8	240	65	0	○	○	繊維	260	15	5	1.20	n.d.
比較例7	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	0	○	○	平板	320	15	16	0.80	80
比較例8	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	0	○	○	平板	210	—	—	—	—
比較例9	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	支持体1	4.8	280	65	0	○	○	平板	280	80	13	0.81	75
比較例10	ﾌﾚﾎﾟﾘﾏｰ-1	—	4.8	280	65	—	—	—	平板	280	15	10	0.78	50

窒素:ブレポリマーに吸収及び/又は含有させた窒素の重量(mg/gポリマー)
発泡状態:○=ブレポリマーの発泡は激しくなく、しかも発泡状態が継続された状態。×=発泡が激しくおこり、口金面や壁面にブレポリマーが付着する状態。
なし=発泡の頻度が低く、発泡状態が継続されない状態
汚れ状態:○=口金面や壁面に汚れが見られない状態。×=口金面や壁面に汚れが見られる状態。
不純物含有量:水抽出法により評価したアセトアルデヒドの量(PET)、アクロレインの量(PTT)、テトラヒドロキシフランの量(PBT)

[0202] [表8]

	重合条件										樹脂の特性			
	プレポリマー	支持体 構造	重合レート (kg/h)	温度 (°C)	圧力 (Pa)	窒素 (mg/g)	発泡 状態	汚れ 状態	AA含有率2 (ppm)	樹脂溶液の色相		極限粘度 (dl/g)	Mw/Mn	
										b値	L値			
実施例21	プレポリマー-10	支持体7	1.4	255	50	0	○	○	9.9	0.20	99.64	0.83	2.0	
実施例22	プレポリマー-11	支持体7	3.8	260	50	0	○	○	5.7	0.22	99.61	0.55	2.0	
実施例23	プレポリマー-11	支持体7	3.8	260	60	0.5	○	○	5.9	0.17	99.73	0.64	1.9	
実施例24	プレポリマー-10	支持体8	2.0	255	100	0	○	○	10.0	0.19	99.66	0.81	2.0	
実施例25	プレポリマー-11	支持体8	1.5	255	40	0	○	○	3.9	0.16	99.70	0.64	2.0	
実施例26	プレポリマー-12	支持体8	3.3	255	50	0	○	○	5.4	0.17	99.68	0.73	2.0	
実施例27	プレポリマー-13	支持体9	6.0	255	50	0	○	○	3.0	0.49	98.12	0.79	2.0	
実施例28	プレポリマー-11	支持体9	6.0	255	50	0	○	○	1.1	0.16	99.71	0.70	2.0	
実施例29	プレポリマー-11	支持体9	10.0	255	40	0	○	○	1.3	0.22	99.64	0.68	2.0	
比較例11	プレポリマー-10	支持体7	1.4	320	50	0	×	×	86.3	3.32	96.23	0.71	2.2	
比較例12	プレポリマー-4	支持体7	1.4	260	50	0	×	×	4.8	不均一	不均一	0.23	2.2	
比較例13	プレポリマー-10	無し	1.4	260	50	0	×	×	15.2	不均一	不均一	0.58	2.4	
比較例14	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	0.14	99.71	0.80	2.4	

窒素：プレポリマーに吸収及び／又は含有させた窒素の重量(mg/gポリマー)
発泡状態：○＝プレポリマーの発泡は激しくなく、しかも発泡状態が継続された状態。 ×＝発泡が激しくおこり、口金面や壁面にプレポリマーが付着する状態。
なし＝発泡の頻度が低く、発泡状態が継続されない状態。
汚れ状態：○＝口金面や壁面に汚れが見られない状態。 ×＝口金面や壁面に汚れが見られる状態。
AA含有率2：水抽出法により評価したアセトアルデヒドの含有量(ppm)。
樹脂溶液の色相：試料のHFIP溶液（13wt%）を透過法で分析し、評価した値。

[0203] [表9]

[0204] [表10]

	成形条件			プリフォームの特性				中空体の特性			
	成形温度 (℃)	移送時間 (分)	成形方法	AA含有率2 (ppm)	樹脂溶液の色相		極限粘度 (dl/g)	AA含有率2 (ppm)	樹脂溶液の色相		極限粘度 (dl/g)
					b値	L値			b値	L値	
実施例21	280	—	ペレット	13.6	0.24	99.42	0.79	9.0	0.26	99.46	0.79
実施例23	280	—	ペレット	9.3	0.26	99.22	0.62	4.8	0.28	99.24	0.62
実施例27	280	8.9	直接	17.9	0.56	98.08	0.76	14.8	0.57	98.07	0.76
実施例28	280	8.9	直接	14.5	0.19	99.69	0.68	9.6	0.20	99.68	0.68
実施例29	280	5.3	直接	11.2	0.25	99.63	0.66	6.4	0.26	99.61	0.66
比較例11	280	—	ペレット	80.2	3.40	96.01	0.67	71.2	3.42	95.99	0.67
比較例13	280	—	ペレット	19.3	不均一	不均一	0.52	15.6	不均一	不均一	0.50
比較例14	280	—	ペレット	22.1	0.16	99.69	0.76	17.2	0.17	99.67	0.75

成形温度：成形機のパレル温度
移送時間：重合された樹脂を溶融状態のまま成形機に導入し成形する場合の、樹脂が排出ポンプ8によって排出されてからプリフォームに成形されるまでの所要時間。
成形方法：ペレット＝一旦ペレット化された樹脂を成形機ポッパーから供給し成形する方法。
直接＝重合された樹脂を溶融状態のまま、移送配管及び分配機を経て成形機に導入し、成形する方法。
AA含有率2：水抽出法により評価したアセトアルデヒドの含有量(ppm)。
樹脂溶液の色相：試料のHFIP溶液（13wt%）を透過法で分析し、評価した値。

	極限粘度 (dl/g)	オリゴマー含有率 (wt%)	結晶化時間 (分)
プレポリマー-10	0.56	1.9	2.17
実施例24のPET樹脂	0.81	1.8	2.10
プレポリマー-10を固相重合したPET樹脂	0.81	0.4	4.10

図面の簡単な説明

- [0205] [図1]本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。
- [図2]本発明で使用した不活性ガス吸収装置および重合器の模式図である。
- [図3]本発明の方法を達成する装置の一例を示す模式図である。
- [図4]本発明の方法を達成する装置の一例を示す模式図である。
- [図5]本発明で用いる重合器及び成形機の一例を示す模式図である。
- [図6]本発明で用いる不活性ガス吸収装置、重合器及び成形機の一例を示す模式図である。

符号の説明

- [0206] 1 移送ポンプ

- 2 原料供給口
- 3 多孔板
- 4 のぞき窓
- 5 支持体及び落下樹脂
- 6 不活性ガス供給口
- 7 減圧排気口
- 8 排出ポンプ
- 9 排出口
- 10 重合器
- N1 移送ポンプ
- N2 原料供給口
- N3 多孔板
- N5 支持体及び落下ポリマー
- N6 不活性ガス導入口
- N7 減圧排気口
- N8 排出・移送ポンプ
- N10 不活性ガス吸収装置
- P1 エステル化反応器
- P2 攪拌翼
- P3 減圧排気口
- P4 移送ポンプ
- P5 第一攪拌槽型重合器
- P6 攪拌翼
- P7 減圧排気口
- P8 移送ポンプ
- P9 第二攪拌槽型重合器
- P10 攪拌翼
- P11 減圧排気口

- E1 第一エステル交換反応器
- E2 攪拌翼
- E3 減圧排気口
- E4 移送ポンプ
- E5 第二エステル交換反応器
- E6 攪拌翼
- E7 減圧排気口
- E8 移送ポンプ
- E9 第一攪拌槽型重合器
- E10 攪拌翼
- E11 減圧排気口
- E12 移送ポンプ
- E13 横型攪拌型重合
- E14 攪拌翼
- E15 減圧排気口
- I1 移送配管及び分配機
- I2 成形機A
- I3 成形機B
- I4 成形機C

請求の範囲

- [1] 70モル%以上がエチレンテレフタレートまたは1,4-ブチレンテレフタレート繰返単位から構成される極限粘度 $[\eta]$ が0.2~2dl/gのポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを、熔融状態にて原料供給口から重合器に供給し、多孔板の孔から吐出させた後、該プレポリマーの(結晶融点-10℃)以上、(結晶融点+30℃)以下の温度にて、下記式(1)の条件で、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させることを含む、ポリアルキレンテレフタレートの製造方法;

$$S_1/S_2 > 1 \quad (1)$$

S_1 : 落下するポリアルキレンテレフタレートの表面積

S_2 : 支持体とポリアルキレンテレフタレートが接触している面積。

- [2] 重合に用いるポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が、0.4~2.0dl/gであり、且つ、該プレポリマーのカルボキシル末端基濃度が150meq/kg以下である、請求項1に記載のポリアルキレンテレフタレートの製造方法。

- [3] 不活性ガスを、下記の工程(A)、(B)のいずれか、または両方の工程で重合器内に導入しつつ、ポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させることを含む、請求項1または2に記載のポリアルキレンテレフタレートの製造方法;

(A) 減圧下にある重合器内に不活性ガスを直接導入する工程;

(B) あらかじめ不活性ガスを吸収及び/又は含有させたポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを、減圧下に吐出させることにより不活性ガスを放出させて重合器内に導入する工程。

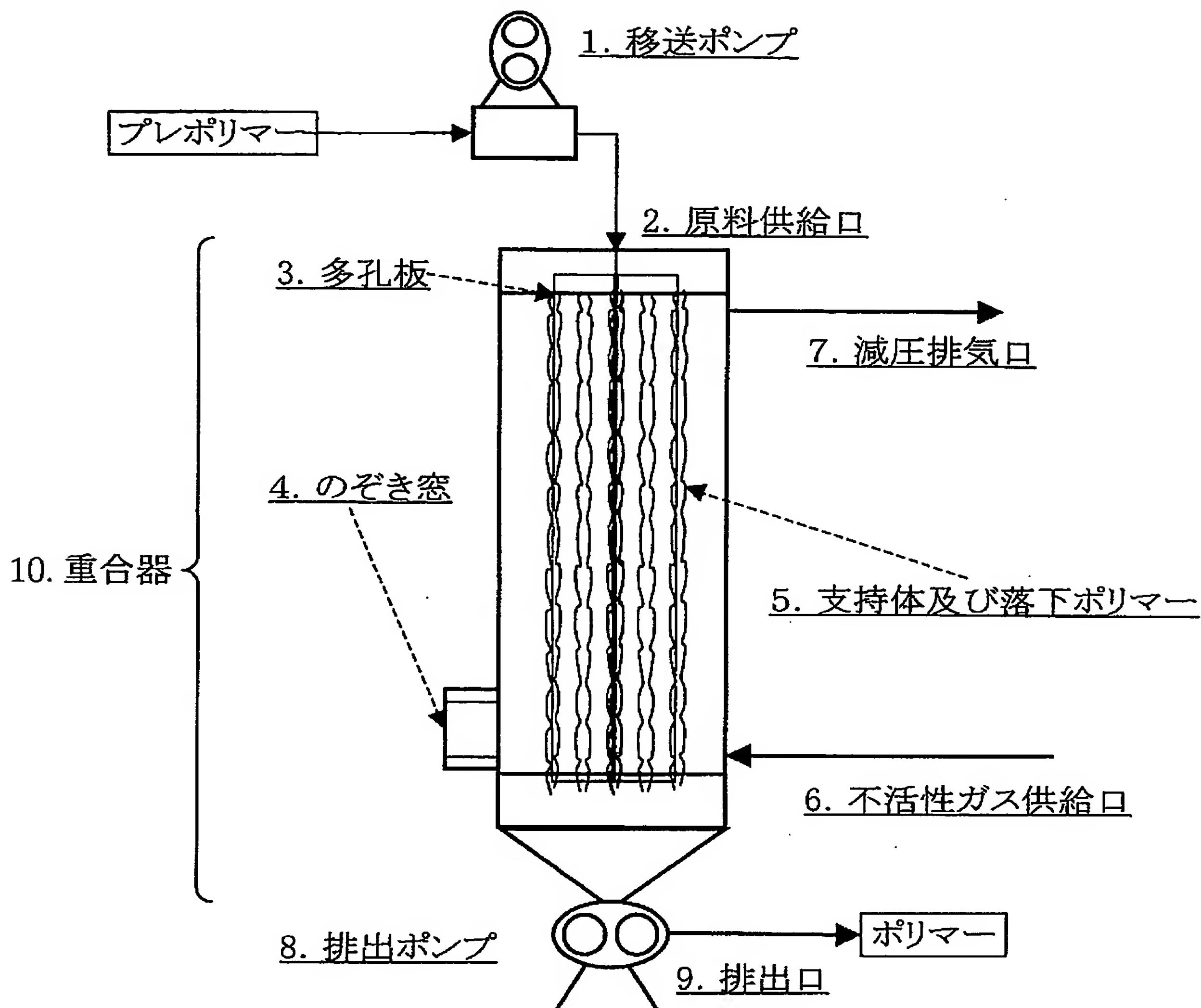
- [4] 70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法であって、ポリアルキレンテレフタレートのプレポリマーを熔融状態にて重合器に供給し、支持体の外に開いた表面に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させた後に、熔融状態で成形機に移送して熔融成形するを含む、ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

- [5] ポリアルキレンテレフタレート成形体が中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる1種以上である、請求項4に

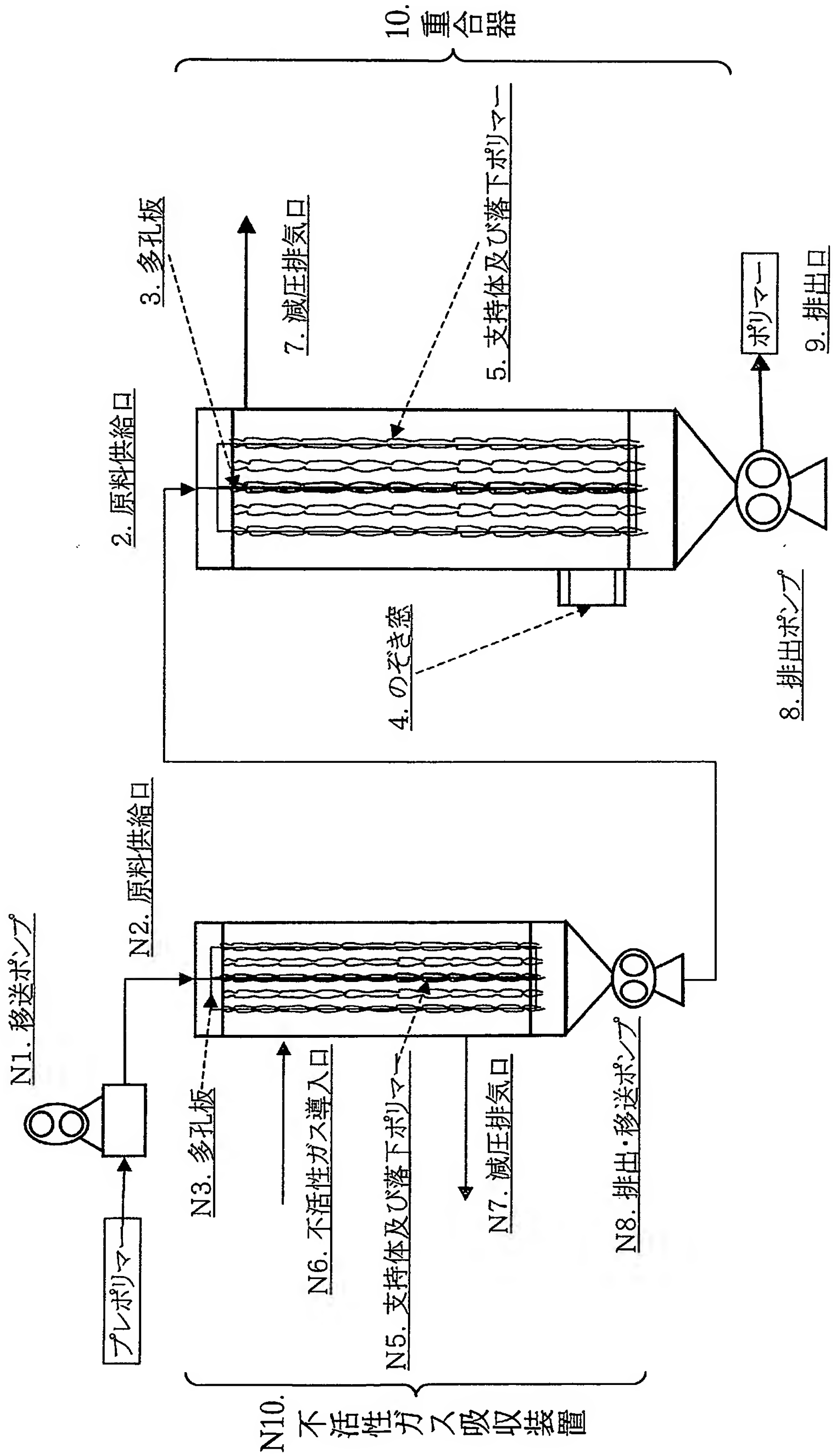
記載のポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

- [6] 請求項4の方法で製造されたポリアルキレンテレフタレート成形体。
- [7] ポリアルキレンテレフタレート成形体が中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる1種以上である、請求項6に記載のポリアルキレンテレフタレート成形体。
- [8] 下記(C)～(F)の特性を有する、70モル%以上がエチレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリエチレンテレフタレート；
 - (C)極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～2.0dl/gの範囲であり；
 - (D) M_w/M_n で表される分子量分布が1.8～2.2の範囲であり；
 - (E)該ポリエチレンテレフタートをHFIPに13重量%の濃度で溶解し調製した溶液について透過法で評価したL値及びb値が、それぞれ99～100及び-0.5～0.5の範囲であり；
 - (F)アセトアルデヒドの含有率が10ppm以下である。
- [9] 該ポリエチレンテレフタレートに含有されるオリゴマー量が0.5～5.0重量%の範囲である、請求項8に記載のポリエチレンテレフタレート。
- [10] 中空体成形用のプリフォーム、中空体、フィルム、シート、繊維及びペレットからなる群から選ばれる形態である、請求項8または9に記載のポリエチレンテレフタレートから製造された、ポリエチレンテレフタレート成形体。
- [11] 上記ポリエチレンテレフタレート成形体がペレットであって、該ペレットを280℃の射出成形温度で射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒドの含有率が15ppm以下である、請求項10に記載のポリエチレンテレフタレート成形体。

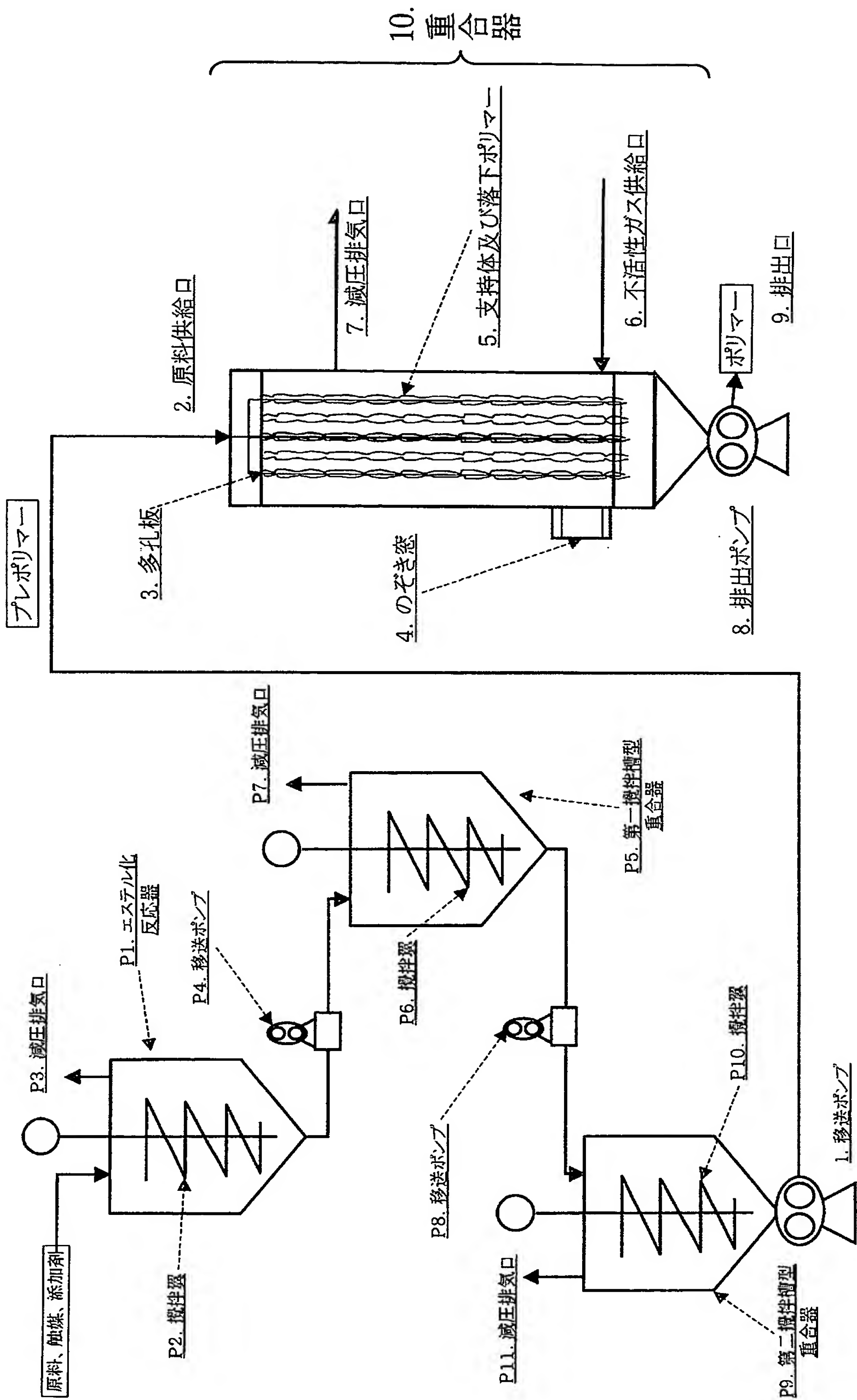
[図1]



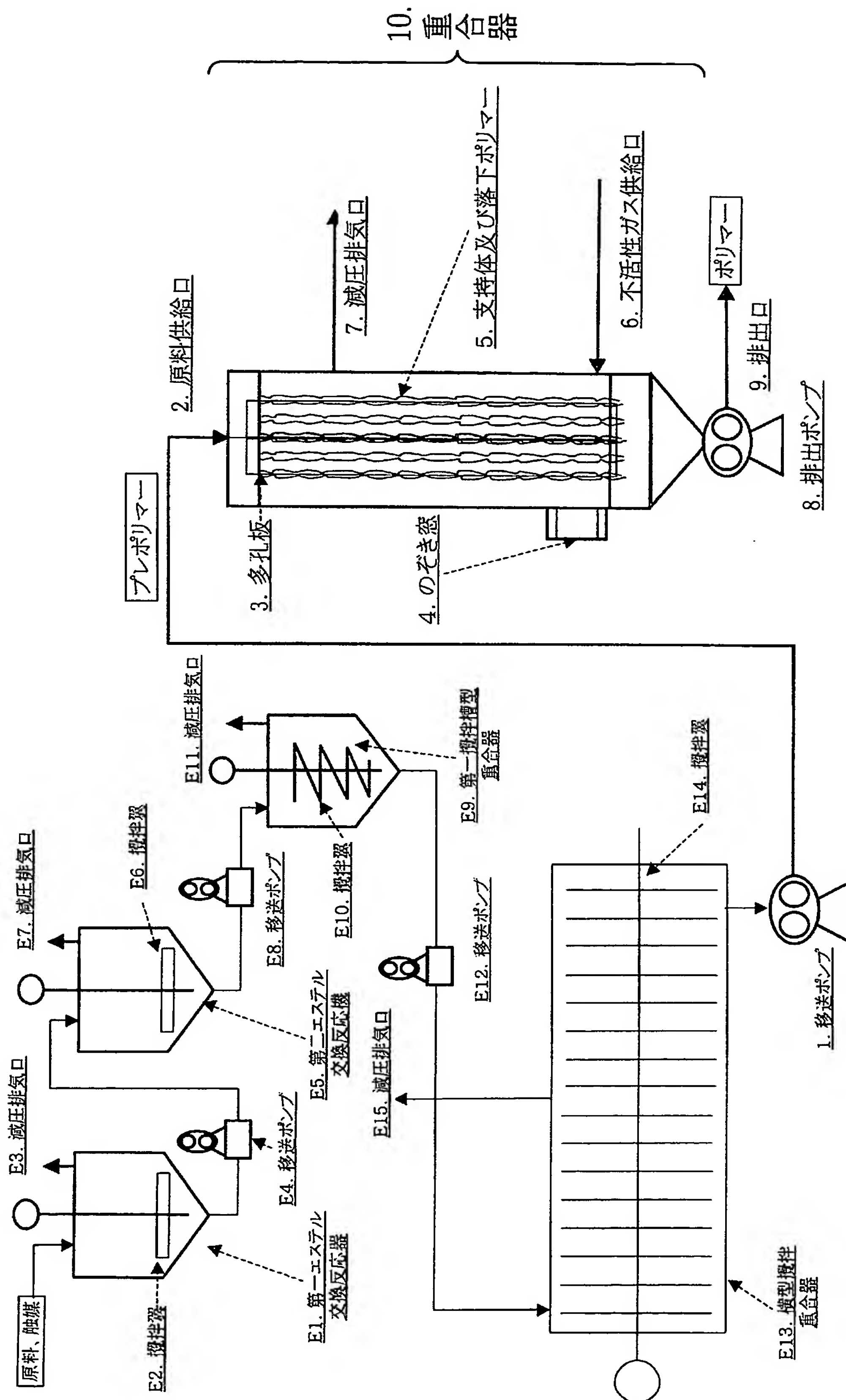
[図2]



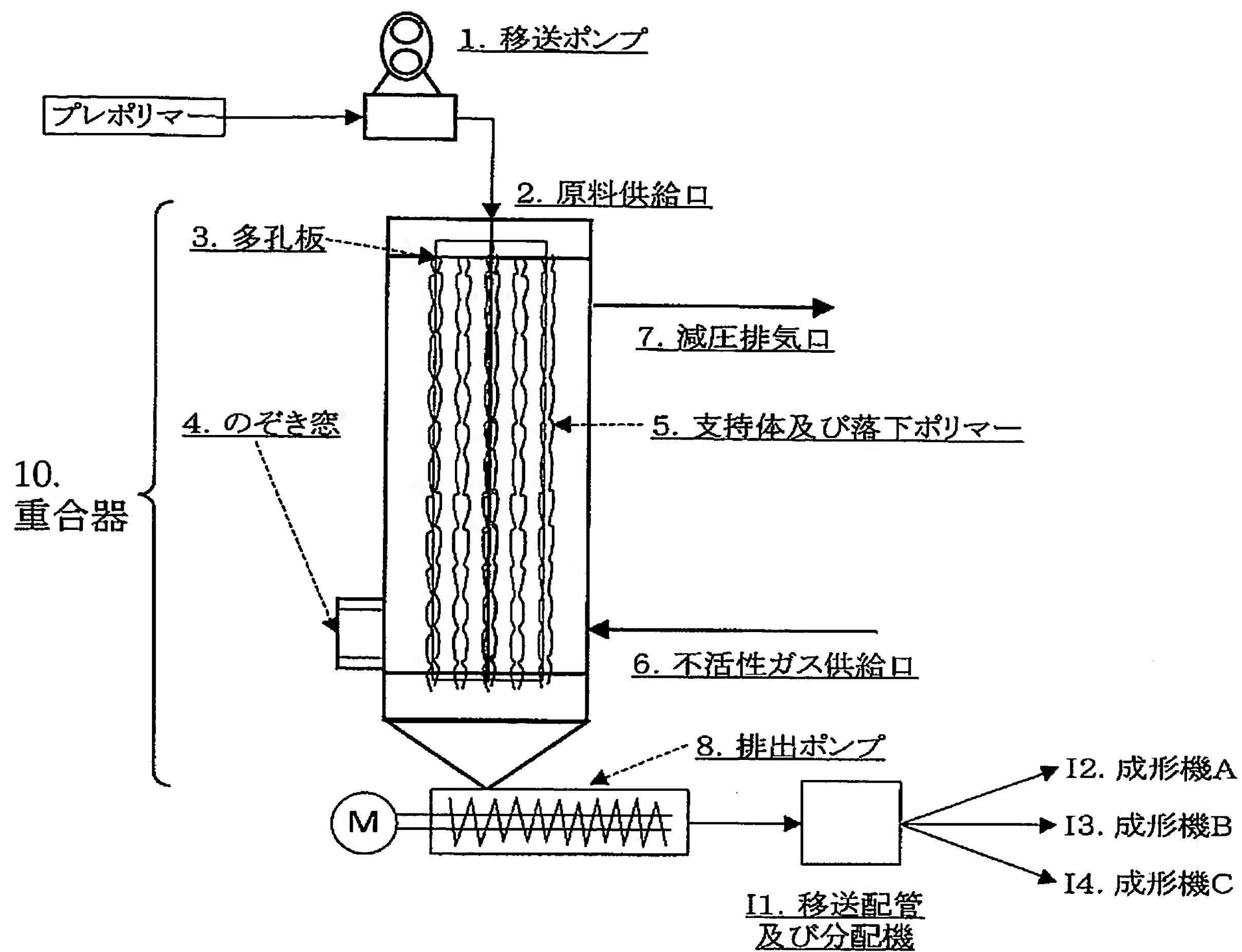
[図3]



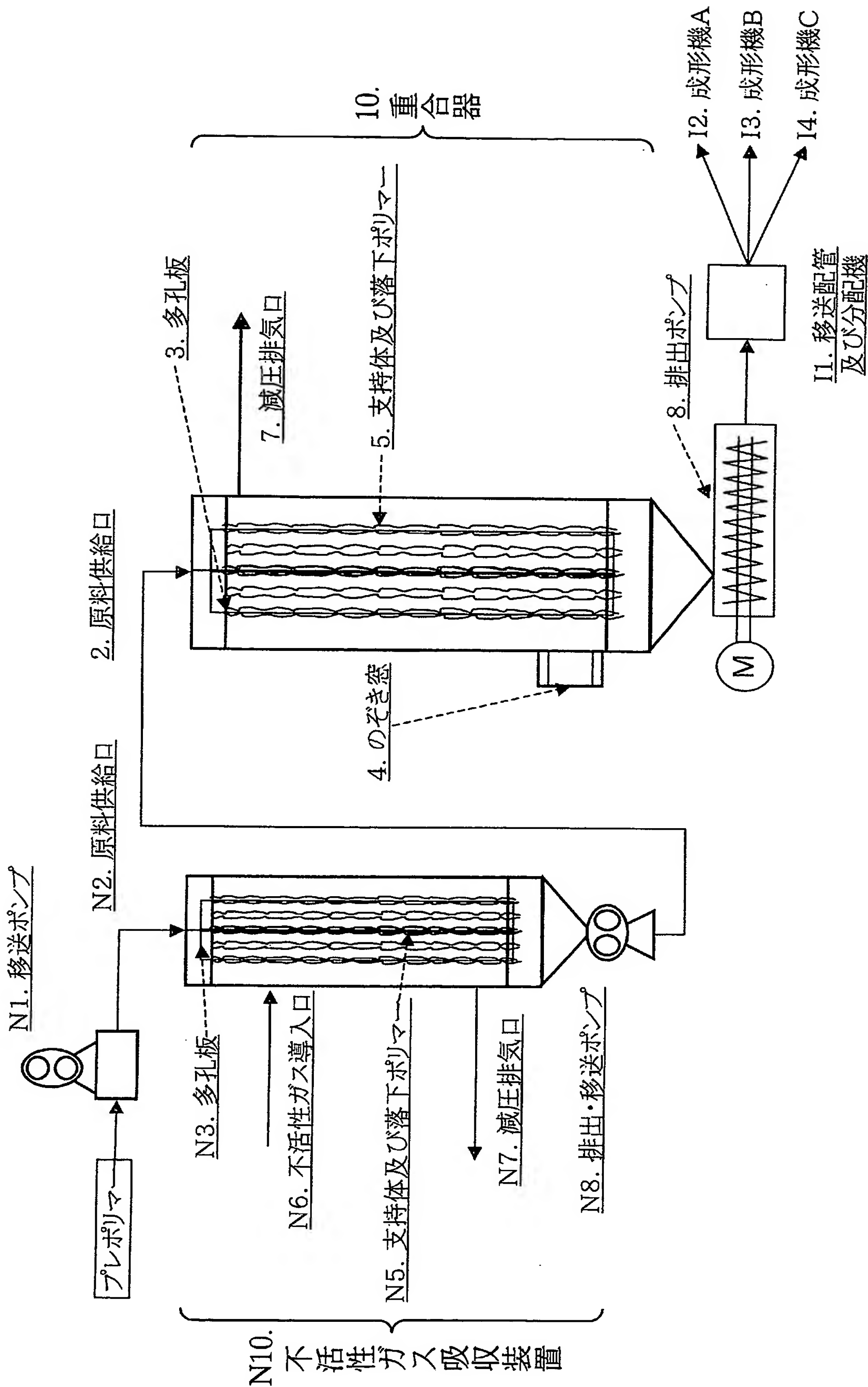
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/78, C08G63/183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-119266 A (Asahi Kasei Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claim 1 (Family: none)	1-3
A	WO 97/31968 A1 (EASTMAN CHEMICAL CO.), 04 September, 1997 (04.09.97), Claim 1 & JP 2000-506199 A Claim 1 & EP 883643 A1	4-7
A	JP 2000-319365 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims 1 to 5, 8 (Family: none)	8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2004 (26.10.04)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/78、C08G 63/183

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-119266 A (旭化成株式会社) 2003.04.23、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 97/31968 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1997.09.04、請求項1 & JP 2000-506199 A、請求項1 & EP 883643 A1	4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
26.10.2004

国際調査報告の発送日
09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡
4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-319365 A (東洋紡績株式会社) 2000. 11. 21、【請求項1】－【請求項5】、【請求項 8】 (ファミリーなし)	8-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.